

**UNTERSUCHUNGEN
AN PHOTOTROPEN GLÄSERN**

Herbert Morgen

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555625_0015

UNTERSUCHUNGEN AN PHOTOTROPEN GLÄSERN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Herbert Morgen
aus
München

München 1976

Erster Berichterstatter: Prof. Dr.Dr.h.c. G.-M. Schwab

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 5. 1977



Die vorliegende zweite Auflage der Dissertation wurde als Verbesserung der ersten Ausfertigung in der Zeit von Februar 1976 bis Dezember 1976 am Institut für Physikalische Chemie der Universität München angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Georg-Maria Schwab, möchte ich für die Überlassung des Themas, das stets gezeigte Interesse und für die wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Dem Vorstand des Instituts

Herrn Professor Dr. G. Ertl

und Herrn Professor Dr. J. Voithländer

bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, für die materielle Unterstützung durch ihr Institut und für wohlwollende Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. G. Zundel danke ich für seine Hilfe bei der Herstellung von Ionenaustauscher-Folien.

Herrn Professor Dr. J. Lissner an der Klinik und Poliklinik für Radiologie der Universität München danke ich für seine Unterstützung bei Versuchen mit Röntgenstrahlung.

Herrn A. Roehrich danke ich für seine Hilfsbereitschaft bei der Beschaffung von Geräten und Material.

Den Herren F. Cimprl, H. Herz und F. Reim möchte ich für die Durchführung elektronischer und feinmechanischer Arbeiten danken.

Der Siemens AG/München danke ich für die zur Verfügung gestellte UV-Lampe, den Optischen Werken G. Rodenstock/

München für die zur Verfügung gestellten phototropen Brillengläser und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG/Ludwigshafen für die kostenlos gelieferten Polystyrol-Folien.

Den Herren Professoren dieses Instituts danke ich für ihre fördernde Kritik der ersten Ausfertigung meiner Dissertation.

Dem Ingenieurbüro G.L. Schäfer/München danke ich für seine Unterstützung bei der Fertigung von Zeichnungen und Text dieser Arbeit.

Meiner Mutter

Dem Andenken meines Vaters

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
Phototropes Glas	
2. AUFGABENSTELLUNG	6
3. VERSUCHSAUFBAU	8
3.1. Apparatur	8
3.1.1 Justierung und Kontrolle	12
3.2. Arbeitsweise	19
4. KINETIK	21
4.1. Phänomenologische Beschreibung	21
4.2. Mathematische Formulierung	48
4.2.1 Vorbemerkungen	48
4.2.2 Geschwindigkeitsgleichung	50
4.2.3 Prüfung und Auswertung	52
5. ERGEBNISSE und DISKUSSION	97
6. WEIGERT-EFFEKT	112
7. RÖNTGENSTRAHLUNG	127
8. ZUSAMMENFASSUNG	132
Literatur	134

1. EINLEITUNG

Dem Thema dieser Arbeit liegt das phototrope Glas zugrunde. Es sollte insbesondere die Kinetik der Verfärbung und Entfärbung dieses Glases untersucht werden.

Phototropes (Brillen-) Glas ändert seine Lichtdurchlässigkeit umkehrbar entsprechend der Lichteinwirkung. Die Phototropie dieser Gläser wird von den bei Abkühlung der Schmelze ausgeschiedenen silberhalogenidhaltigen Partikeln bestimmt, die in der Größenordnung von $> 50 \text{ \AA}$ in nahezu gleichmäßiger Verteilung im Glas ausgeschieden werden (20). Als Phototropie bezeichnet man die durch Licht (Photonen) oder allgemeiner die durch elektromagnetische Strahlung hervorgerufene umkehrbare Änderung zwischen Zuständen unterschiedlicher Absorption. Die Phototropie ist ein photochemischer Vorgang und folgt dem GROTTHUS-DRAPER-Gesetz: Nur das von der phototropen Substanz absorbierte Licht ist wirksam.

Bei fortgesetzter Belichtung des Glases ändert sich seine Durchlässigkeit so lange, bis ein stationärer Zustand zwischen Hin- und Rückreaktion erreicht ist.

Die Phototropie ist umkehrbar, d.h. wenn die Lichtquelle abgeschaltet wird, kehrt das System in seinen Ausgangszustand zurück:



schwindigkeit, mit der der Prozeß abläuft, hängen von der Art des Glases und der Temperatur ab (20). Die Bleichung des geschwärzten Glases wird durch langwelliges Licht be-

schleunigt (19).

Die beiden Zustände, deren wechselseitiger Übergang beschrieben wurde, sind beide kolloider Natur und daher schlecht definiert. Weder über Zusammensetzung und Größe der lichtempfindlichen Silber-Silikat-Borat-Teilchen noch über die Größe und Struktur der nach Belichtung die Schwärzung erzeugenden Silberteilchen lassen sich mehr als qualitative und angenäherte Angaben machen. Deshalb scheiden viele Untersuchungsmethoden aus, und die Kinetik der Schwärzung und Bleichung bietet den einzigen Zugang zum Verständnis der Vorgänge, ein Weg, der auch in der vorliegenden Arbeit beschritten wurde.

Viele anorganische Verbindungen zeigen in festem Zustand oder in Lösung phototropes Verhalten, z.B. Verbindungen des Quecksilbers (26), des Kupfers (22), des Zinks sowie des Chroms, Molybdäns und Wolframs (24). Mehrere Autoren beschrieben anorganische und organische phototrope Materialien (9,11,17,23). Der erste Hinweis auf phototrope Gläser des Typs, mit dem sich diese Untersuchungen beschäftigen, stammt aus dem Jahre 1964. STOOKEY und ARMISTEAD (3) berichten über Borosilikatglas mit Silberhalogeniden als phototropen Komponenten. Diese silberhalogenidhaltigen Partikeln in der Größenordnung $> 50 \text{ \AA}$ in einer Volumenkonzentration von 500 ppm zersetzen sich ähnlich wie beim photographischen Prozeß bei Lichteinfall.

GARFINKEL (18) benutzte den Ionenaustausch zur Einführung lichtempfindlicher Silberhalogenide in die Glasoberfläche.

In Abbildung 1 (21) ist die Schwärzung und Regeneration nach Abschalten der Anregungslichtquelle eines silberhalogenidhaltigen phototropen Glases bei 550 nm in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

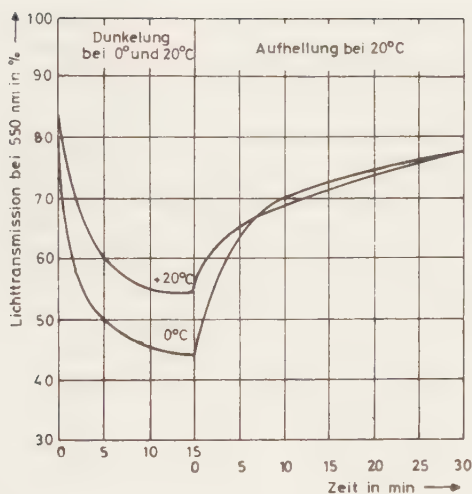


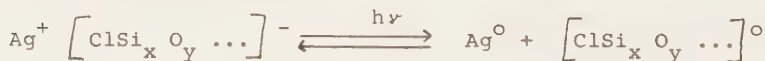
Abb. 1: Charakteristische Dunkelungs- und Aufhellungs-
kinetik eines phototropen Glases (Rodenstock
Colormatic, 2 mm stark)

Bei Belichtung sinkt die Lichtdurchlässigkeit (oder Transmission) sehr schnell auf den Wert der Sättigungstransmission. Die optische Dichte oder Extinktion oder Schwärzung nimmt zu.

Schaltet man nach 15 min das Anregungslicht ab, so regeneriert die Probe, wie es oben dargestellt wird, zur Ausgangsdurchlässigkeit.

Die umkehrbare Schwärzung reiner Silberhalogenid-Kristalle unter dem Einfluß einer anregenden Strahlung wurde 1938 von POHL (28) beschrieben. ARMISTEAD und STOOKEY (3)

fanden, daß eine Zugabe von Silbersalzen und Halogeniden zu einem Glasgemenge mit Schmelztemperaturen zwischen 1250 und 1450° C ein Glas ergibt, das nach einer anschließenden Wärmebehandlung phototrope Eigenschaften hat. Allgemein kann man bei derartigen Gläsern unterscheiden zwischen den Trägern der Phototropie, den silberhalogenidhaltigen Komponenten, und dem Grundglas, welches während der Ausscheidung der silberhalogenidreichen Phase durch seine Zusammensetzung und thermische Vorgeschichte ebenfalls auf die phototropen Eigenschaften wirkt, im fertigen, angelassenen Glas jedoch nur noch als "Lösungsmittel" für die silberhalogenidreichen Ausscheidungen dient, vielleicht auch als Sensibilisator. Die Ausscheidungen, die im ursprünglich homogenen Glas durch eine Wärmebehandlung erzeugt wurden, bestimmen die phototropen Eigenschaften der Gläser. Über die Struktur der Ausscheidungsbereiche bestehen unterschiedliche Vorstellungen; ihre Größe liegt normalerweise zwischen 50 und 300 Å (SMITH) (29). Da Silberhalogenide selbst keine Bleichung zeigen, können die Ausscheidungen jedenfalls kein reines Halogenid sein. ARAUJO und STOOKEY (1) sowie SMITH (30) haben ein Modell für den phototropen Prozeß in Gläsern entwickelt, das die Schwärzung phototroper Gläser in Abhängigkeit von der Lichtintensität zu beschreiben vermag. Schematisch dargestellt, sieht der Elementarvorgang des phototropen Effekts in sehr vereinfachter Darstellung folgendermaßen aus:



Die phototrope Komponente im Glas ist ein silberchloridhaltiger Mikrokristall. Dieser besteht aus einem komplexen Gerüst-Anion, das dem positiven Silberion gegenüber-

steht.

Wenn dieses Ionengitter jedoch ein Lichtquant $h\nu$ ausreichender Energie absorbiert, so muß ein Valenzelektron in der Außenschale des Anions seinen Platz verlassen, und das Molekül zerfällt in seine Bestandteile Ag° und $[\text{ClSi}_x \text{O}_y \dots]^{\circ}$. Damit ist die Ionenbindung zwischen dem Ag^+ und dem $[\text{ClSi}_x \text{O}_y \dots]^-$ aufgehoben. Bei diesem Vorgang versucht das freie Elektron, sich an irgendeiner vorhandenen Gitterfehlstelle anzulagern. Schließlich vereinigt es sich mit einem beweglichen Zwischengitter- Ag^+ -Ion. Wenn sich das freie Elektron an das Silberion angelagert hat, entsteht ein elektrisch neutrales Silberatom, das Licht absorbiert. Wird die Bestrahlung fortgesetzt, so lagern sich an die elektrisch neutralen Silberatome rasch weitere Silberatome an. Es entstehen Silberkeime als kleinste Bauelemente einer Schwärzung.

ARAUJO versuchte auch, die Kinetik der Aufhellung von phototropem Glas zu beschreiben (2), jedoch entbehrt sein komplizierter empirischer Ausdruck einer physikalischen Begründung, wie sie in vorliegender Arbeit versucht wird.

2. AUFGABENSTELLUNG

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Kinetik der Verfärbung und Entfärbung der phototropen Gläser. Dabei sollten die photochemischen Vorgänge aufgeklärt werden. Um eine hohe Schwärzung zu erzielen, wurden bei der Siemens AG/München Versuche mit einer UV-Licht emittierenden Lampe (Xenonlampe 150 W) durchgeführt, da mit unserer Halogenglühlampe (cf. Kapitel 3) nach maximaler Schwärzung des Glases nur 7 % Absorption erzielt werden konnten.

Mit der Xenonlampe stieg die maximale Absorption auf 55 %. Bei den kinetischen Untersuchungen wurden die Halogenlampe und zwei Sorten von Gläsern, jeweils von verschiedenen phototropen Eigenschaften, verwendet. Es handelte sich um die Gläser Rodenstock Colormatic und Rodenstock Photosolar, die in runden Scheiben von 60 mm Durchmesser und 2 mm Dicke vorlagen.

Es war die Schwärzungs- und Bleichungskinetik der Gläser bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen und Bestrahlung mit verschiedenen Intensitäten der Halogenglühlampe zu untersuchen.

Hierzu wurde z.B. mit natürlichem Licht der Halogenglühlampe bestrahlt und mit einer Photozelle hinter dem Glas die zunehmende Lichtschwächung nach Zeiten bis zu 30 min verfolgt. Bei der Verfolgung der Aufhellungskinetik ohne Bestrahlung wurde die Lampe nur jeweils während der Ablesung am Meßgerät kurz eingeschaltet.

Für die Messungen bei erhöhter Temperatur befand sich das Glas in einem temperierten Wasserbad.

Es sollte auch die Intensitäts- und die Temperaturabhängigkeit der phototropen Schwärzung und Bleichung beim Glas Rodenstock Photosolar untersucht werden.

Mit Hilfe von Interferenzfiltern (400 nm - 500 nm - 600 nm) sollte schließlich die Kinetik der Gläser in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes untersucht werden.

Es sollte auch geprüft werden, ob bei den Gläsern ein WEIGERT-Effekt auftritt (cf. Kapitel 6).

Durch Untersuchungen von phototropem Glas mit Röntgenlicht sollte festgestellt werden, welche Strahlung - Lichtstrahlung oder Röntgenstrahlung - bezüglich erzeugter Schwärzung wirksamer ist und ob sich die Lebensdauern der erzielten Schwärzungen unterscheiden (cf. Kapitel 7).

3. VERSUCHSAUFBAU

3.1. Apparatur

Abbildung 2 zeigt schematisch den Versuchsaufbau.

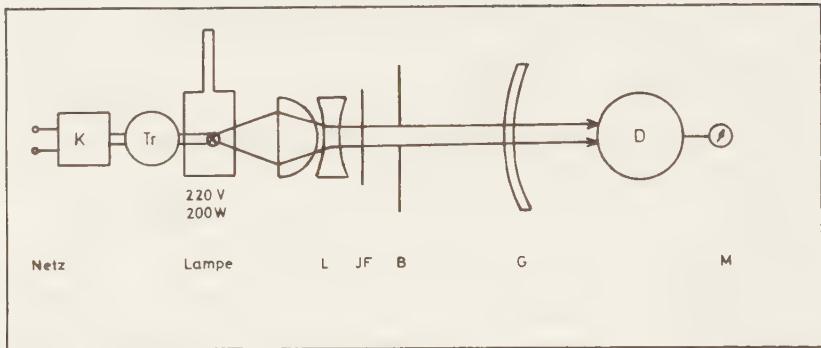


Abb. 2: Schema des Versuchsaufbaus

Die Apparatur wird im folgenden Text erklärt.

Die Lampe war eine Halogenglühlampe (220 W, 200 W) des Typs Osram-Bellaphot. Die Lichtquelle emittierte die Totalleistung von 4500 lm. Bei einigen Vorversuchen bei der Siemens AG wurde eine auch UV-Licht emittierende Lampe (Xenonlampe 150 W) ohne Linsen verwendet. Der Detektor D ist eine Photozelle PIN-10 UV, deren Empfindlichkeit für alle Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich nach Firmenangabe ziemlich konstant ist, insbesondere nach Entfernung der kurzen Wellen durch die Linsen L. Als Meßgerät M wurde ein Spannungsmeßgerät mit 4 Em-

pfindlichkeitsstufen verwendet, das an den Detektor angeschlossen war. Die verwendeten Empfindlichkeitsbereiche waren 0,3 Volt bzw. 30 mV.

In der Abbildung bedeuten:

- K Spannungskonstanthalter
- Tr Regeltransformator (zur Regulierung der Bestrahlungsstärke bzw. Intensität)
- L asphärische Kondensorlinse ($f = 54 \text{ mm}$) und Konkavlinse als Korrekturlinse ($f = - 100 \text{ mm}$).
- IF Interferenzfilter (ggf.)
- B Irisblende
- G phototropes Glas (Rodenstock Colormatic bzw. Rodenstock Photosolor)
- D Photodetektor (s.o.)
- M Meßgerät (s.o.)

Abbildung 3 zeigt die Gesamtansicht der Apparatur.

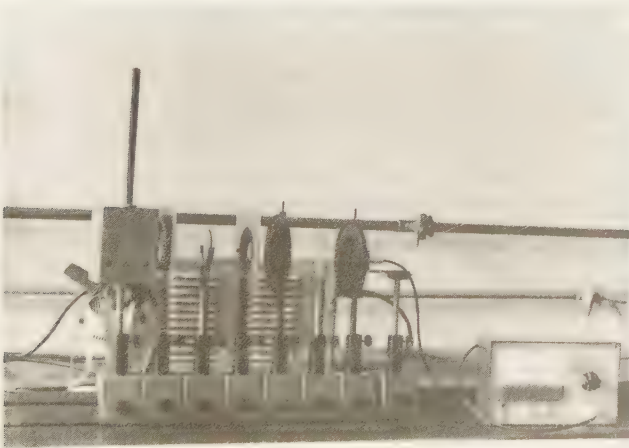


Abb. 3: Gesamtansicht der Apparatur

Zur Erzeugung monochromatischen Lichtes von 400 nm, 500 nm und 600 nm Wellenlänge wurden Interferenzfilter verwendet.

Um ein paralleles Lichtbündel zu bekommen, mußte die Lampe im Brennpunkt der Linse angebracht werden. In diesem Fall war eine Mattscheibe, die an die Stelle des Detektors gesetzt werden konnte, homogen ausgeleuchtet. Mit Hilfe eines Regeltransformators konnte die Strahlungsleistung der Lampe variiert werden. Die optischen Bestandteile der Apparatur wurden auf einer optischen Bank mit Reitern gehalten. Die Gesamtlänge der Apparatur betrug ca. 0,5 m. Ein Ventilator diente zur Kühlung des Lampengehäuses. Zur Erzeugung von polarisiertem UV-Licht wurde eine Polarisationsfolie der Fa. E. KÄSEMANN/Oberaudorf vor der Irisblende eingeschaltet. Ein Polarisationsfilter wurde gegebenenfalls als Analysator hinter dem Glas eingeschaltet.

Die farblose asphärische Kondensorlinse besteht aus normalem Kronglas ($n = 1,52$). Sie ist für UV-Licht weniger durchlässig als für den sichtbaren Spektralbereich und den IR-Bereich. In diesen Bereichen ist die Durchlässigkeit konstant 92 % (cf. Abbildung 4). Die ebenfalls farblose konkave Korrekturlinse ($f = -100$ nm) besteht auch aus normalem Kronglas. Ihre Durchlässigkeitswerte entsprechen also denen der asphärischen Kondensorlinse (cf. Abbildung 4). Fremdlicht wurde durch einen Mantel aus schwarzem Papier ferngehalten.

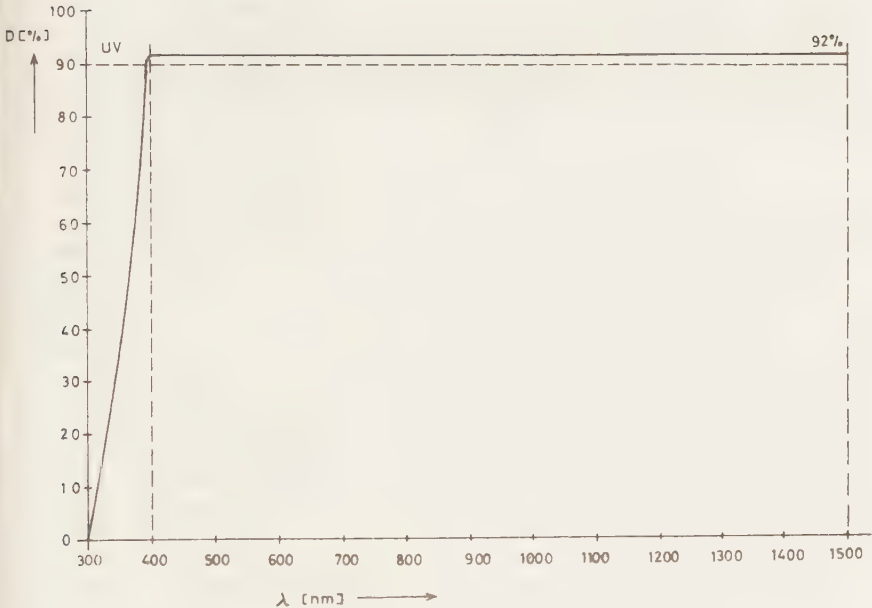


Abb. 4: Durchlässigkeit (%) von normalem Kronglas
($n = 1,52$) für die Wellenlängen $\lambda = 300$ nm
bis $\lambda = 1500$ nm (Firmenangabe)

Da sowohl die Durchlässigkeit der Linsen und die Empfindlichkeit der Photozelle wie auch, wie später gezeigt wird (cf. Abb. 51), die Eigenabsorption des phototropen Glases im benutzten Bereich wellenlängenunabhängig sind, ist die Veränderung des Emissionsspektrums der Lampe bei Verwendung des Regeltransformators zur Intensitätseinstellung ohne Belang. Bei den Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Absorption und phototropen Reaktion des Glases Rodenstock Photosolqr wurde die Probe in eine

Quarzküvette gebracht, die mit Wasser gefüllt wurde, das mittels einer Heizschlange aus Kupfer und eines Thermostaten auf die gewünschte Temperatur zwischen 20° und 80° C gebracht werden konnte.

3.1.1 Justierung und Kontrolle

a) Geometrie der Apparatur

Durch die im folgenden beschriebenen Kontrollen soll ein paralleles und homogenes Lichtbündel erreicht werden, denn sonst wird die Kinetik verfälscht, weil die stärker belichteten Teile des Lichtfleckes auf dem Glas rascher reagieren.

Die geometrische Optik der Apparatur wurde optimiert. Durch verschiedene Messungen wurden die Mängel festgestellt und dann durch entsprechende Justierung und Zentrierung beseitigt. Um die Mängel der Apparatur zu erkennen, wurden z.B. folgende Messungen durchgeführt:

1. Mit Hilfe einer Mattscheibe wurde auf der optischen Bank die Parallelität des Strahlenbündels überprüft. Beim Hin- und Herschieben der Mattscheibe mußte im Falle der Parallelität der Lichtfleck auf der Mattscheibe in seiner Größe und Helligkeit unverändert bleiben.
2. Es wurde die auf die Photozelle einwirkende Strahlungsintensität (in Skalenteilen des Meßgerätes) bei Licht

von 400 nm, 500 nm und 600 nm Wellenlänge in Abhängigkeit von der Öffnung der Blende (in nm) gemessen. Die Fläche der Photozelle betrug 1 cm^2 , das entspricht einem Durchmesser des Detektors von ca. 11,3 mm. Vor dem Anschalten der Lichtquelle wurde das Meßgerät auf 0 Skalenteile (OSkt) normiert.

Diese Messungen wurden durchgeführt, um die Parallelität des Strahlenbündels nochmals zu überprüfen und um den Einfluß von Streulicht zu erkennen. Eine Vergrößerung der Blende über den Durchmesser von 11,3 mm hinaus sollte keinen Zuwachs an Intensität bringen.

Abbildung 5 zeigt das Ergebnis, wenn das Strahlenbündel parallel und wenn das Streulicht beseitigt ist, etwa durch einen trichterförmigen Mantel aus schwarzem Papier vor der Photozelle, der übrigens bei allen Versuchen angewandt wurde.

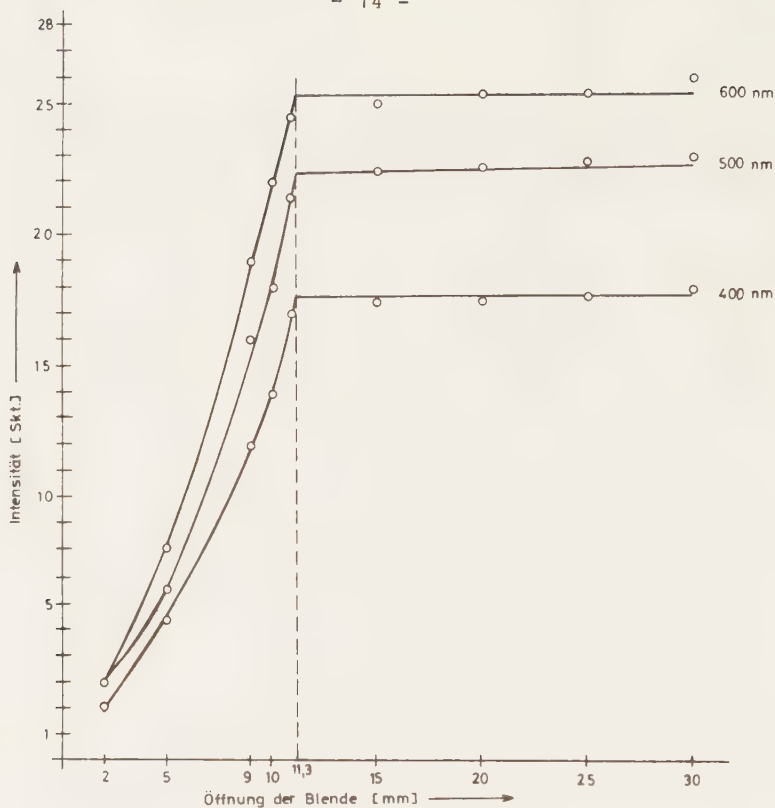


Abb. 5: Strahlungsintensität von 400 nm, 500 nm und 600 nm Wellenlänge, die auf den Detektor gelangt, in Abhängigkeit von der Öffnung der Blende. Vor dem Anschalten der maximalen Beleuchtung wurde das Meßgerät auf 0 Skt normiert. Die Interferenzfilter besitzen verschiedene Durchlässigkeiten für die verschiedenen Wellenlängen.

Man sieht, daß die Bestrahlung tatsächlich konstant bleibt, sobald der Durchmesser der Blende den des Detektors übersteigt.

3. Bei verschiedenen Öffnungen der Blende wurde der Detektor vertikal verschoben und der Ausschlag am Meßgerät beobachtet.

Im Falle der Homogenität des Strahlenbündels zeigte das Meßgerät dann jeweils einen konstanten Ausschlag.

4. Es wurde die Strahlungsintensität, d.h. der Ausschlag am Meßgerät, als Funktion der Stellung des Regeltransformators gemessen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 6. Erst ab einer bestimmten Einstellung des Transformators nimmt der Ausschlag am Meßgerät linear mit der Einstellung zu. Die Stellung des Regeltransformators ist also kein Maß der Intensität.

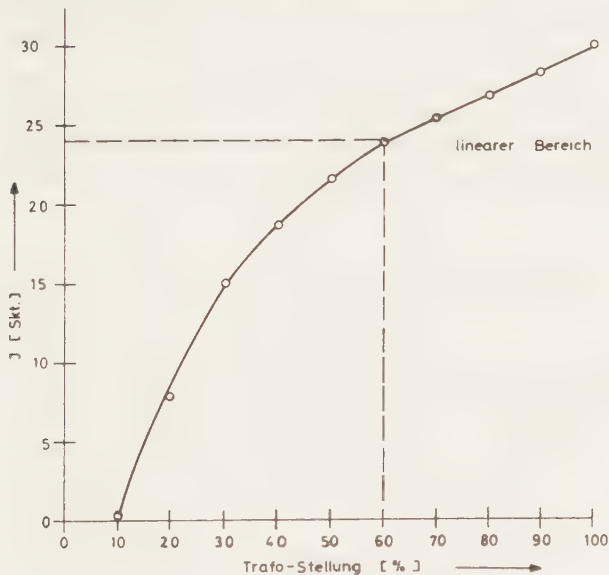


Abb. 6: Der Ausschlag am Meßgerät als Funktion der Stellung des Regeltransformators

Ursprüngliche Mängel der Apparatur waren z.B. ein konvergentes Lichtbündel, Inhomogenität des auf die Photozelle fallenden Strahlenbündels und Einflüsse von Streulicht.

Durch die zusätzlich eingebaute Konkavlinse als Kor-

rekturlinse konnte ein paralleles Lichtbündel erzeugt werden. Durch Justierung der Apparatur konnte erreicht werden, daß das Zentrum des parallelen Strahlenbündels jeweils mit den Zentren der optischen Bestandteile der Apparatur zusammenfiel, so daß bei Variation der Blendenöffnung ein homogenes Gesichtsfeld gewährleistet war. Streulicht, das die Messungen mit der Photozelle störte, wurde dadurch beseitigt, daß vor der Photozelle ein trichterförmiger Mantel aus schwarzem Papier eingebaut wurde.

Schließlich zeigten die Messungen zur "Geometrie der Apparatur" (cf. Abb. 5) das gewünschte Ergebnis, so daß die geometrische Optik der Apparatur als nahezu optimal angesehen werden konnte.

b) Linearität des Meßgerätes

Die Reaktionskinetik der phototropen Gläser kann nur dann korrekt gedeutet werden, wenn Strahlungsintensität und Ausschlag am Meßgerät proportional sind. Zum Nachweis dieser Linearität wurden mit Hilfe eines Zeisspektralphotometers, dessen "Linearität" als bekannt vorausgesetzt werden konnte, Eichmessungen durchgeführt. Diese Resultate wurden dann mit den entsprechenden Meßergebnissen der Apparatur verglichen. Zunächst wurde das Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 500 nm so eingestellt, daß der Ausschlag auf der Trommel 100 % betrug.

Anschließend wurde ein mit Ammoniumsulfid geschwärztes Kupferdrahtnetz, dessen Gitterkonstante g gleich 1 mm war, in den Strahlengang gebracht und die hindurchgelangende Intensität gemessen. Ferner wurden zwei unter 45° gekreuzte Gitter in den Strahlengang eingebaut, und es wurde ebenfalls die Intensität der noch hindurchtreten-

den Strahlung gemessen. Schließlich wurde ein geschwärztes Netz, dessen Gitterkonstante g gleich 2 mm war, in den Strahlengang gebracht und die Intensität der hindurchgelangenden Strahlung gemessen.

Die entsprechenden Messungen an der Apparatur ergaben den gleichen prozentualen Verlust an Ausschlag bei Einbau von einem und zweier gekreuzter Gitter in den Strahlengang wie beim Spektralphotometer. Auch das Netz mit der größeren Gitterkonstanten lieferte an der Apparatur den gleichen prozentualen Verlust an Ausschlag.

Da die Extinktion der Strahlung durch die Gitter im sichtbaren Spektralbereich konstant ist, konnte die Messung an der Apparatur mit weißem Licht durchgeführt werden.

Bei Änderung des Nullpunktes am Meßgerät und Einbau der Gitter wurden ebenfalls die gleichen prozentualen Verluste an Ausschlag gemessen. Damit war nachgewiesen, daß der Ausschlag am Meßgerät der Strahlungsintensität proportional ist und daß eine Verschiebung des Nullpunktes die lineare Eigenschaft des Meßgerätes nicht verändert (Abbildung 7).

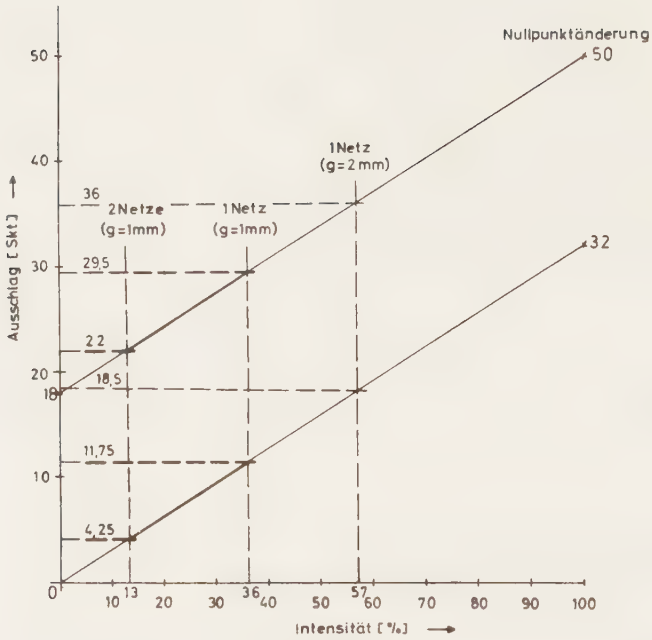


Abb. 7: Linearität des Meßgerätes

Gitterkonstante $g = 1 \text{ mm}$ und $g = 2 \text{ mm}$

$\varnothing \text{ Draht} = 0,35 \text{ mm}$

3.2. Arbeitsweise

Die verfügbaren phototropen Brillengläser waren Rodenstock Colormatic (phototropes Glas der Corning Glass Works) und Rodenstock Photosolar (Rohglas von der Deutschen Spiegelglas AG).

Von jeder Sorte waren drei Gläser von verschiedenen Brennweiten vorhanden. In einem zentralen Bereich von 11 mm Durchmesser können sie alle als angenähert planparallel angesehen werden, da sie große Brennweiten haben. Es wurde mit zwei verschiedenen Gläsern getestet, nämlich Rodenstock Colormatic, 2 mm stark, und Rodenstock Photosolar, 2 mm stark.

Die Versuche wurden mit weißem Licht und monochromatischem Licht der Wellenlänge 400 nm, 500 nm und 600 nm durchgeführt.

Die Versuche wurden im allgemeinen mit der vollen Blendenöffnung (> 11 mm) durchgeführt. Bei der Messung der Schwärzungskinetik der Gläser mit natürlicher anregender Strahlung wurde z.B. zunächst das unbelichtete Glas 1 min mit maximaler Intensität belichtet und dann seine Lichttransmission mit weißem Meßlicht gemessen.

Danach wurde das Glas eine weitere Minute exponiert (geschwärzt) und dann wieder die Transmission unter gleichen Bedingungen gemessen. Diese Schwärzung des Glases und die Messung seiner Transmission wurden bis maximal 30 min Expositionszeit fortgeführt. Bei "Präzisionsversuchen" wurde die Transmission jede Minute, bei den Serienversuchen wurde sie im allgemeinen in Abständen von 5 Minuten gemessen.

Bei der Messung der Aufhellungskinetik des thermischen Bleichens wurde das nach 15 min Belichtung geschwärzte Glas im Dunkeln 5 min aufbewahrt und dann mit weißem

Meßlicht seine Transmission gemessen. Dann wurde das Glas wieder 5 min im Dunkeln aufbewahrt und wieder seine Transmission bei weißem Meßlicht gemessen. Dies wurde bis maximal 20 min Aufhellungszeit fortgeführt. Bei der Messung der Aufhellungskinetik des optischen, d.h. unter Belichtung, und thermischen Bleichens wurde die Probe während der Regeneration mit einer bestimmten Intensität weißen Lichts exponiert. Mit weißem Meßlicht wurde dabei in bestimmten Zeitabständen ihre Lichttransmission gemessen. Diese Messungen wurden bei Bestrahlung mit verschiedenen Intensitäten - unterhalb der der Vorschwärzung - durchgeführt.

Bei der Untersuchung des Schwärzungs- und des Aufhellungsprozesses wurde mit folgenden Intensitäten in Skt (in Skalenteilen der Empfindlichkeit 0,3 V/50 Skt von M) gearbeitet:

10 Skt 16 Skt 25 Skt 32 Skt.

Die Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Kinetik der Schwärzung und Bleichung wurden bei Verwendung des Thermostaten am Glas Rodenstock Photosolar durchgeführt.

Die Methode zur Messung der Schwärzungs- und Bleichungskinetik änderte sich dabei nicht.

Diese Messung der Temperaturabhängigkeit der phototropen Reaktion wurde bei folgenden Temperaturen durchgeführt:

20° C 40° C 60° C 80° C.

4. KINETIK

4.1. Phänomenologische Beschreibung

Bevor der zeitliche Verlauf der phototropen Reaktion durch mathematische Formulierungen der Reaktionskinetik dargestellt wird, seien hier die charakteristischen Erscheinungen, auf denen eine solche Darstellung sich aufbauen muß, phänomenologisch beschrieben. Es handelt sich um die folgenden Tatsachen:

1. Bei Bestrahlung des phototropen Glases mit natürlichem Licht nimmt die Schwärzung mit abnehmender Geschwindigkeit bis zu einem Endwert x_g (Skt) zu, der asymptotisch nach etwa 20 min erreicht wird.
Die Abbildungen 8 (Versuche 6 und 7), 9 (Versuche 10, 11 und 12), 10 und 11 (Versuch 5) zeigen das Ergebnis dieser Schwärzungskinetik.

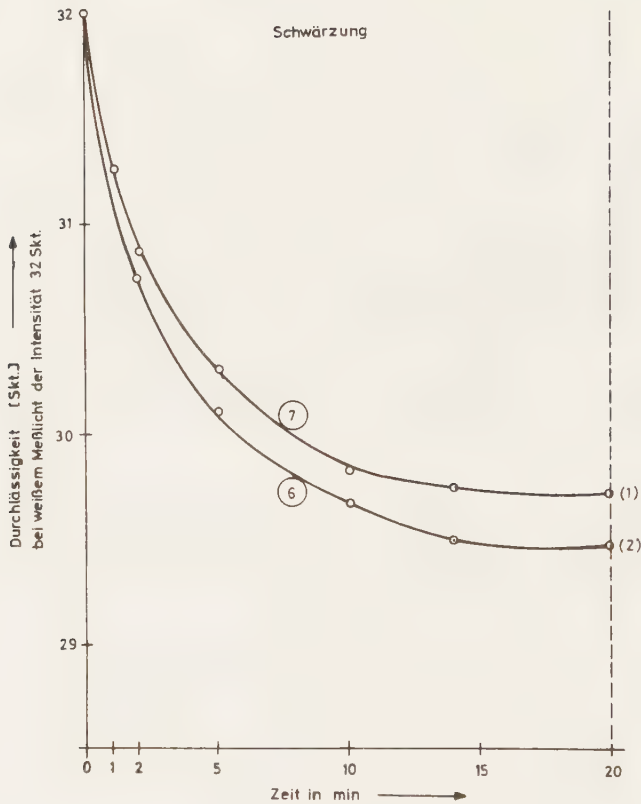


Abb. 8: Schwärzungskinetik der Gläser Rodenstock
Colormatic und Rodenstock Photosolar

(1) Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Colormatic, 2 mm stark, bei Anregung mit einer Halogenglühlampe, Raumtemperatur 20°C .

(2) Durchlässigkeit in Skt des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei Anregung mit einer Halogenglühlampe, Raumtemperatur 20°C .

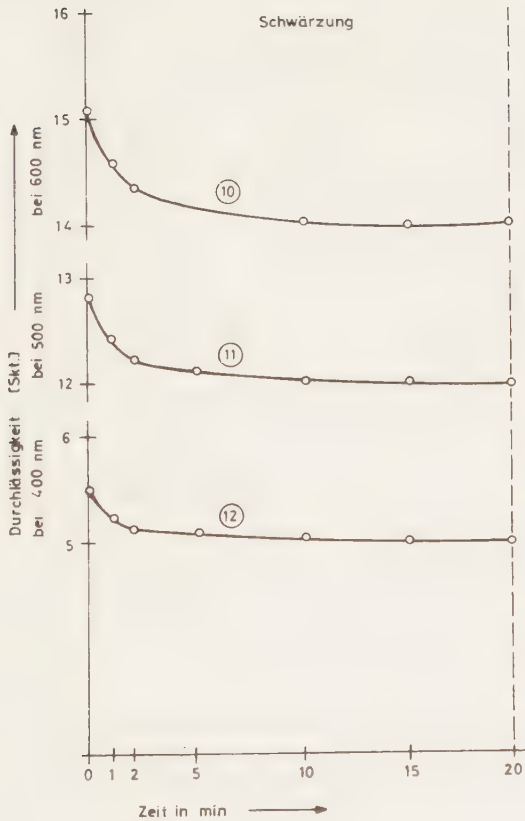


Abb. 9: Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei Anregung mit einer Halogenglühlampe, bei Meßlicht von 600 nm, 500 nm, 400 nm Wellenlänge, Raumtemperatur 20° C.

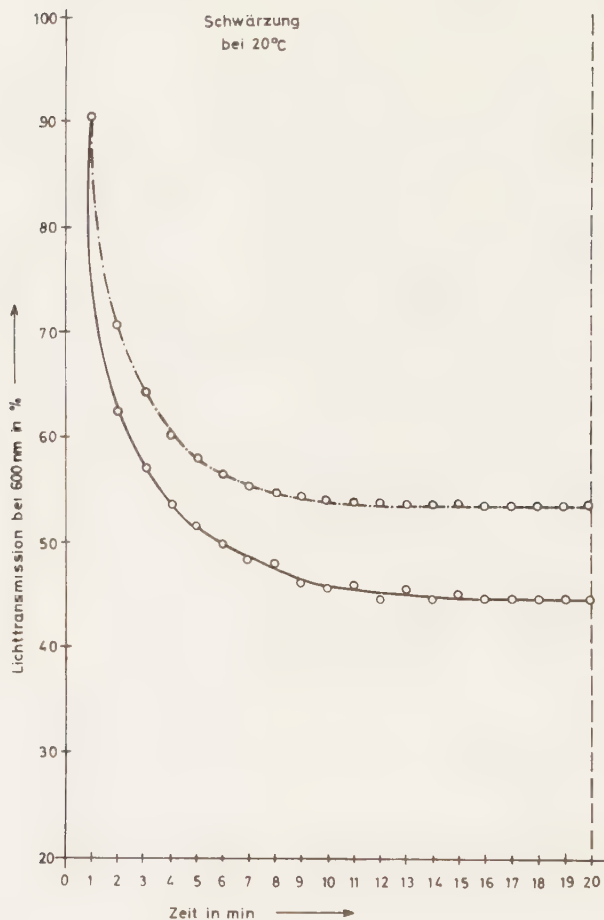


Abb. 10: Schwärzungskinetik der mit UV-Licht (Xenonlampe 150 W) angeregten Gläser

Rodenstock Colormatic, 2 mm stark - - - - -

Rodenstock Photosolar, 2 mm stark —————

Die Anregungsstrahlung ist Licht der Wellenlänge 400 nm

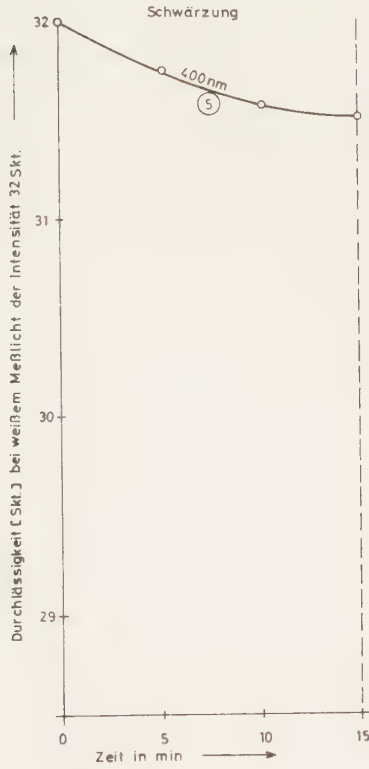


Abb. 11: Schwärzungskinetik bei Bestrahlung mit Licht von 400 nm und einer Intensität von 4 Skt

2. Nach einer Vorschwärzung des Glases mit natürlichem Licht bis zu einer Schwärzung x_0 (Skt) erfolgt die thermische Bleichung im Dunkeln bis zu einem Endwert x_g , der in Zeiten der Größenordnung 20 min erreicht wird.

Die Abbildungen 12 (Versuche 8 und 9) und 13 (Versuche 13, 14 und 15) zeigen als Ergebnis diese thermische Bleichungskinetik.

- 27 - Aufhellung
(thermisches Bleichen)

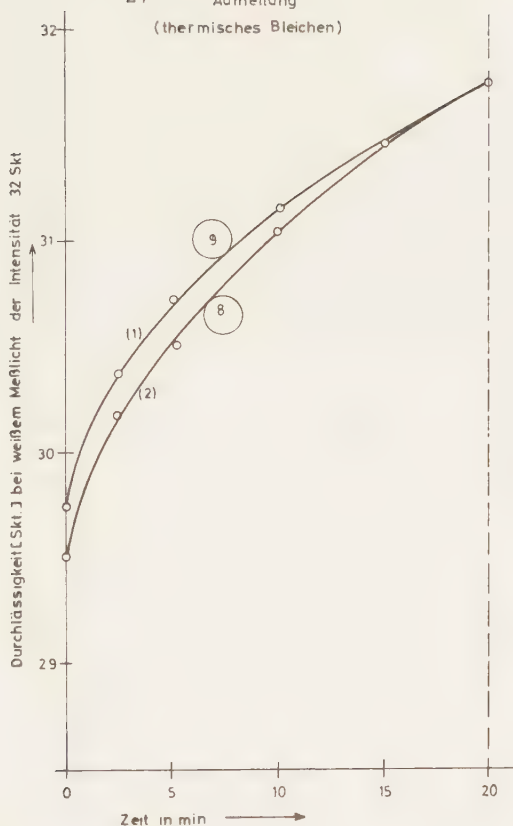


Abb. 12: Thermische Bleichungskinetik der Gläser Rodenstock Colormatic und Rodenstock Photosolar

(1) Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Colormatic, 2 mm stark, nach Anregung mit einer Halogenglühlampe, Raumtemperatur 20°C ,

(2) Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, nach Anregung mit einer Halogenglühlampe, Raumtemperatur 20°C , jeweils nach 20 min Vorschwärzung.

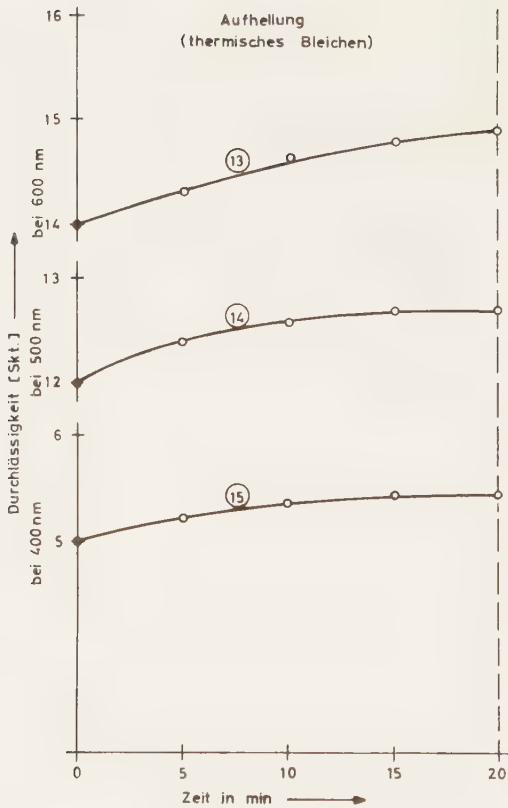


Abb. 13: Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glas-
ses Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, nach Anregung mit
einer Halogenglühlampe, bei Meßlicht von 600 nm, 500 nm,
400 nm Wellenlänge, Raumtemperatur 20° C, jeweils nach
20 min Vorschwärzung.

3. Nach einer Vorschwärzung des Glases mit natürlichem Licht bis zu einer Schwärzung x_0 erfolgt die optische Bleichung während Belichtung mit einer geringeren Intensität bzw. mit einer bestimmten Wellenlänge des Lichtes bis zu einem Endwert x_g . Die Abbildungen 14 (Versuche 20 und 21) und 15 (Versuche 22 und 23) zeigen als Ergebnis diese Bleichungskinetik.

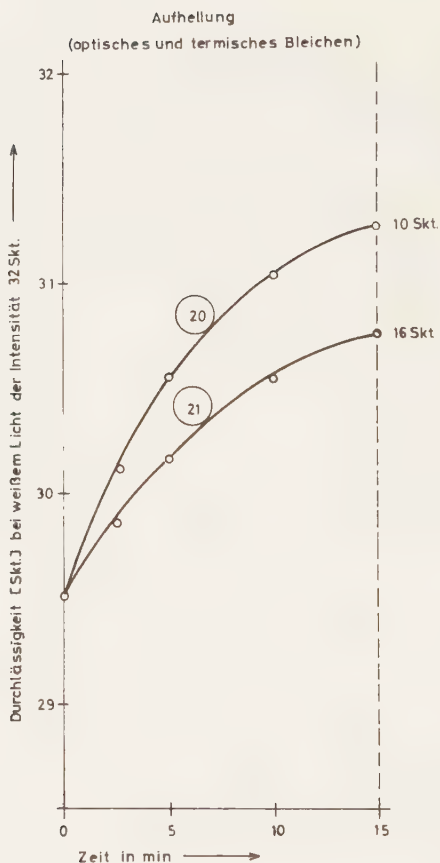


Abb. 14: Optische Bleichungskinetik

Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, nach 15 min Anregung mit weißem Licht (Halogenleucht Lampe) der Intensität 32 Skt und während Bestrahlung mit weißem Licht der Intensitäten 16 Skt und 10 Skt in Abhängigkeit von der Zeit; Raumtemperatur 20°C.

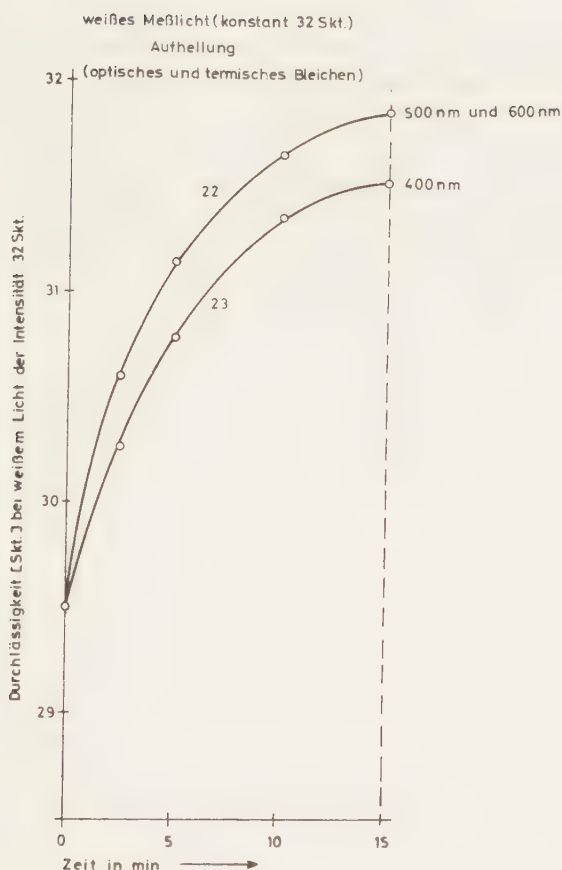


Abb. 15: Optische Bleichungskinetik

Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, nach 15 min Anregung mit weißem Licht (Halogenleucht Lampe) der Intensität 32 Skt und während Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 400 nm, 500 nm und 600 nm, in Abhängigkeit von der Zeit; Raumtemperatur 20 °C. - Bei maximaler Intensität des weißen Lichtes von 32 Skt wurden die Filter in den Strahlengang eingebaut und dann wurde mit weißem Meßlicht die Bleichungskinetik gemessen.

4. Nach einer Vorschwärzung ist der Endwert der Bleichung mit einer bestimmten Intensität derselbe, der bei der Schwärzung mit der gleichen Intensität erreicht wurde.

Abbildung 16 zeigt als Ergebnis diese Schwärzungs- und Bleichungskinetik. Der Endwert des stationären Zustands ist also von beiden Seiten her erreichbar.

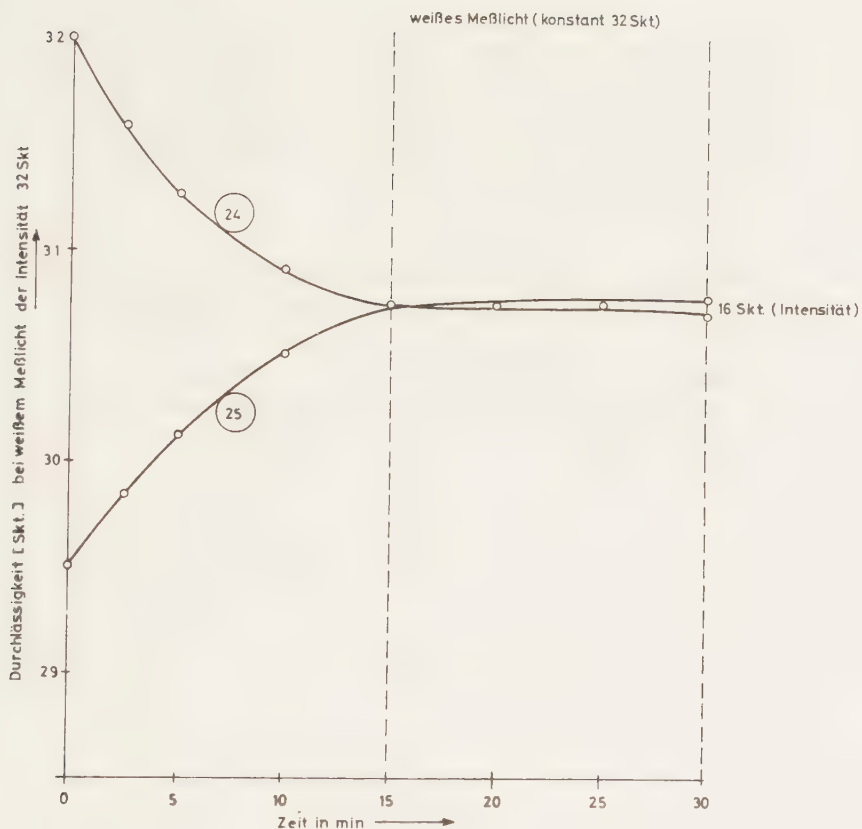


Abb. 16: Schwärzungskinetik und Bleichungskinetik, stationärer Endzustand.

Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei und nach Anregung mit einer Halogenglühlampe, in Abhängigkeit von der Zeit; Aufhellung nach 15 min Anregung mit weißem Licht und während Bestrahlung mit weißem Licht der Intensität 16 Skt, Raumtemperatur 20°C.

5. Der Endwert der optischen (und thermischen) Bleichung hängt von der während der Bleichung eingestrahlten Intensität ab. Abb. 17 zeigt diese Abhängigkeit an den Versuchen 16 - 19 gleicher Vorschwärzung und verschiedener Bleichstrahlung.

6. Der Endwert x_g von Schwärzung und Bleichung ist gleich und hängt von der eingestrahlten Intensität ab.

Die Abbildung 18 (Versuche 1, 2, 3, 4 und 16, 17, 18, 19) zeigt das Ergebnis dieser Schwärzungs- und Bleichungskinetik.

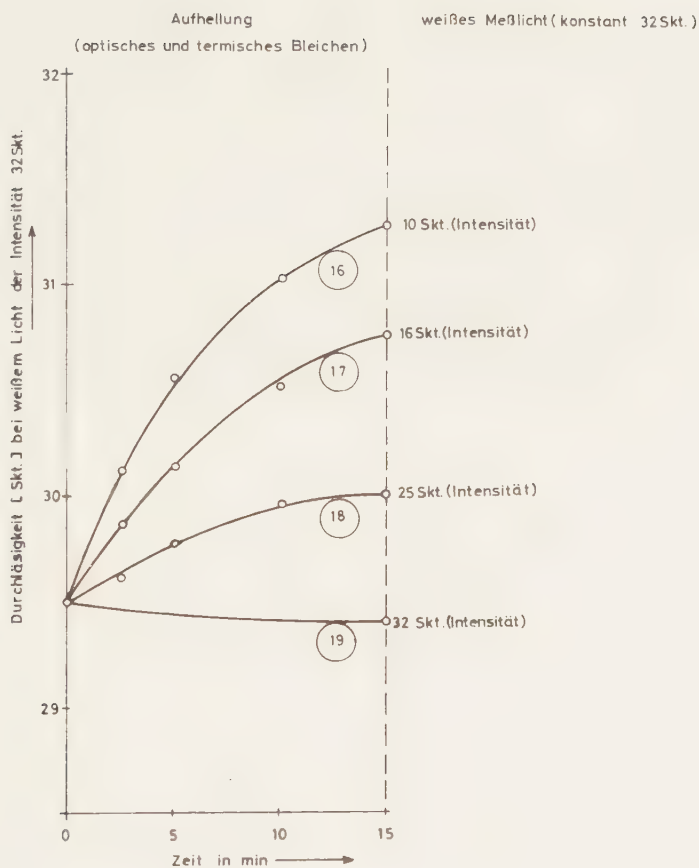


Abb. 17: Optische Bleichungskinetik

Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, nach 15 min Anregung mit weißem Licht (Halogenglühlampe) der Intensität 32 Skt und während Bestrahlung mit weißem Licht der Intensitäten 32 Skt, 25 Skt, 16 Skt, 10 Skt in Abhängigkeit von der Zeit;
Raumtemperatur 20° C.

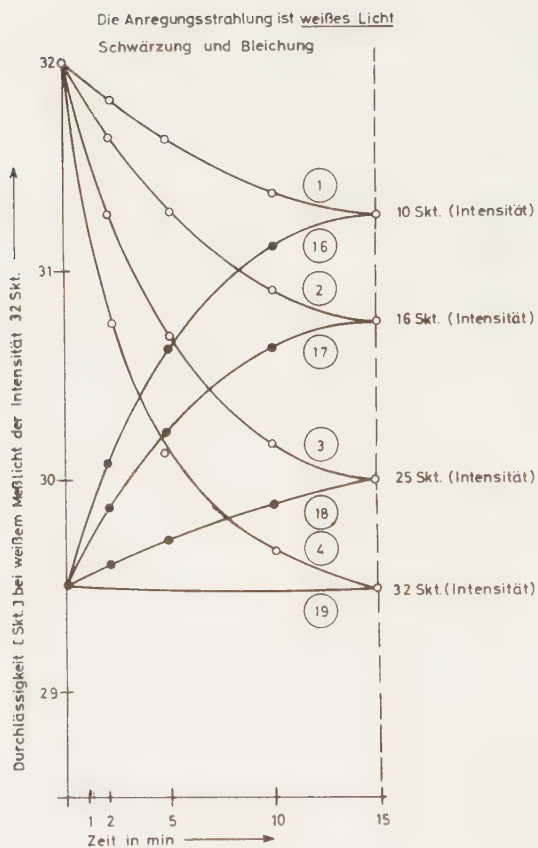


Abb. 18: Schwärzungs- und Bleichungskinetik

Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei Anregung und bei optischer Bleichung mit einer Halogenglühlampe, in Abhängigkeit von der Zeit; Parameter ist die eingestrahelte Intensität.

Raumtemperatur 20° C.

7. Der Endwert x_g von Schwärzung und Bleichung hängt bei gegebener eingestrahelter Intensität von der Temperatur des Glases ab und nimmt bei deren Steigerung ab.

Die Abbildung 19 (Versuche 26, 26, 27, 28 für die Schwärzung und Versuche 44, 45, 46, 47 für die Bleichung), die Abbildung 20 (Versuche 48, 49, 50, 51 für die Schwärzung und Versuche 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38 und 39 für die Bleichung), die Abbildung 21 (Versuche 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61 für die Schwärzung und Versuche 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47 für die Bleichung), zeigen dieses Ergebnis.

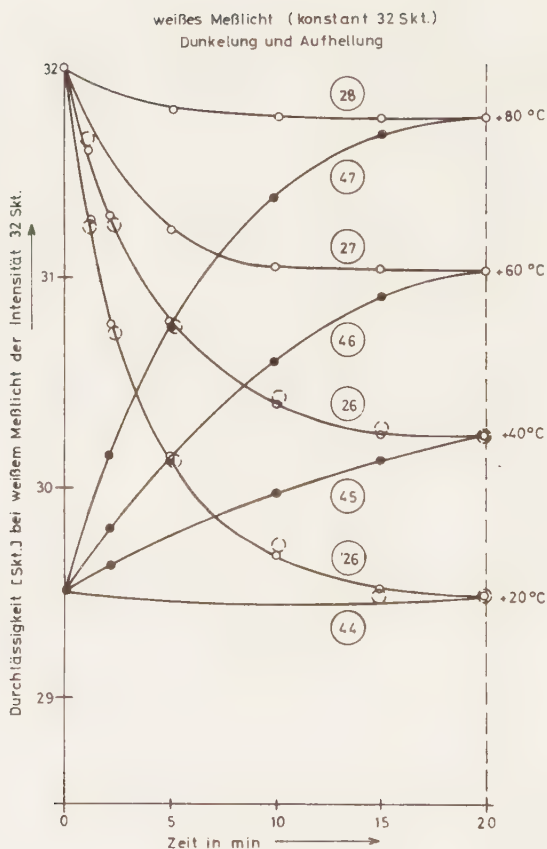


Abb. 19: Reaktion des Glases Rodenstock Photosolar bei verschiedenen Temperaturen

Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei Anregung mit einer Halogenglühlampe und weißem Licht der Intensität 32 Skt und bei verschiedenen Temperaturen.

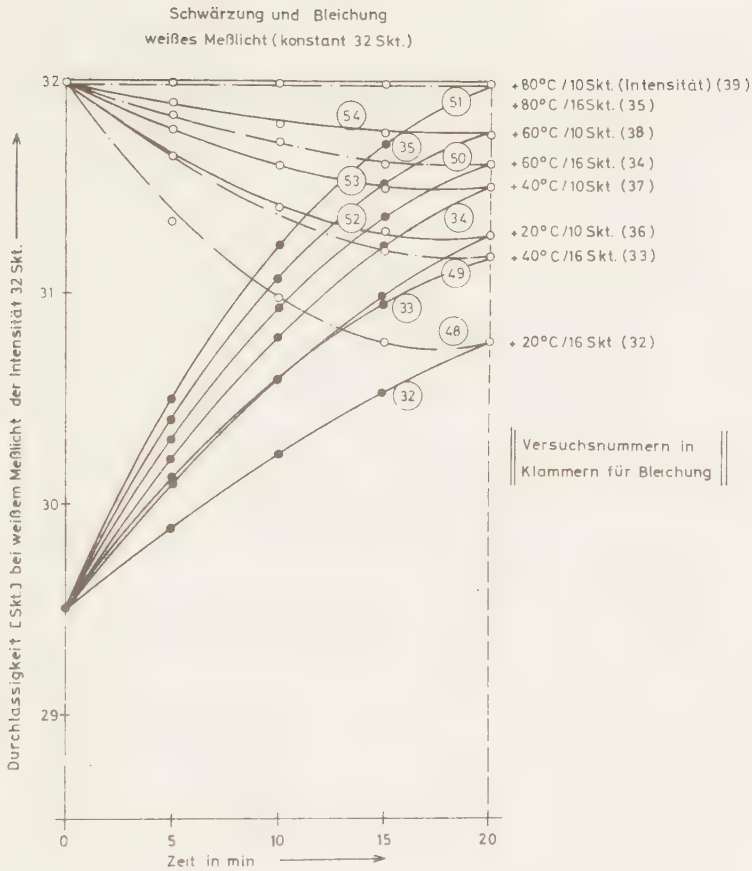


Abb. 20: Schwärzungs- und Bleichungskinetik des Glases Rodenstock Photosolar bei verschiedenen Temperaturen und Intensitäten

Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei Anregung mit einer Halogenglühlampe und weißem Licht in Abhängigkeit von der Zeit und bei verschiedenen Temperaturen; Parameter ist die eingestrahelte Intensität.

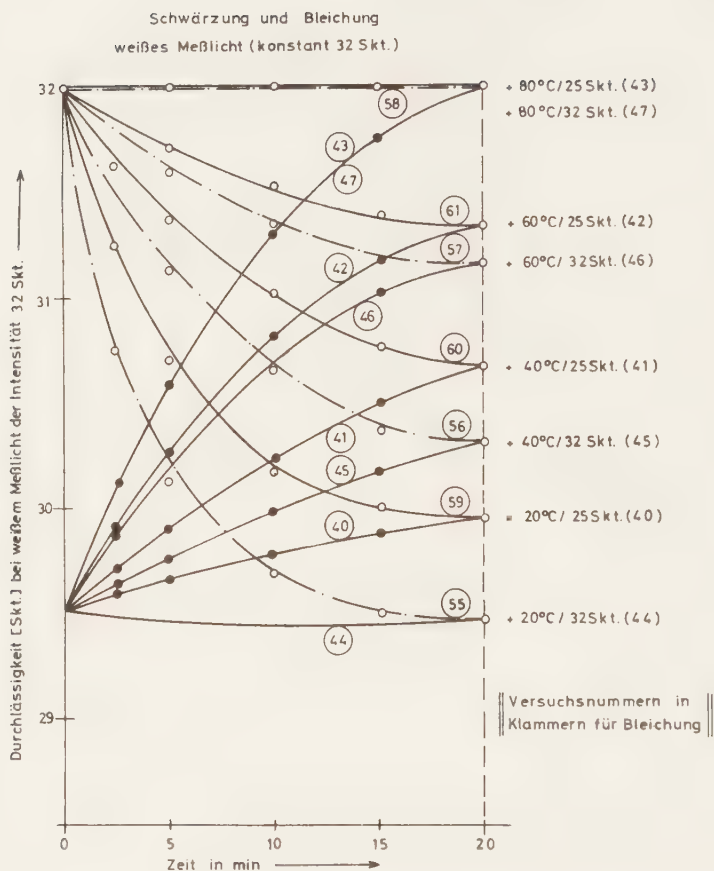


Abb. 21: Schwärzungs- und Bleichungskinetik des Glases Rodenstock Photosolar bei verschiedenen Temperaturen und Intensitäten

Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei Anregung mit einer Halogenleuchte und weißem Licht in Abhängigkeit von der Zeit und bei verschiedenen Temperaturen; Parameter ist die eingestrahlte Intensität.

8. Der Endwert x_g bei Schwärzung und Bleichung fällt linear mit zunehmender Temperatur.

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen dieses Ergebnis.

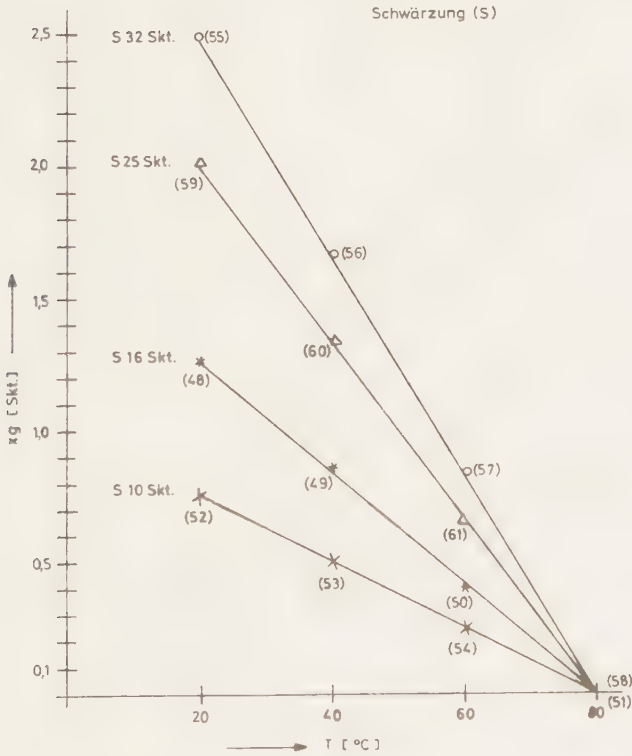


Abb. 22: Schwärzung x_g in Abhängigkeit von der Temperatur für den Vorgang der Schwärzung, Parameter ist die eingestrahle Intensität.

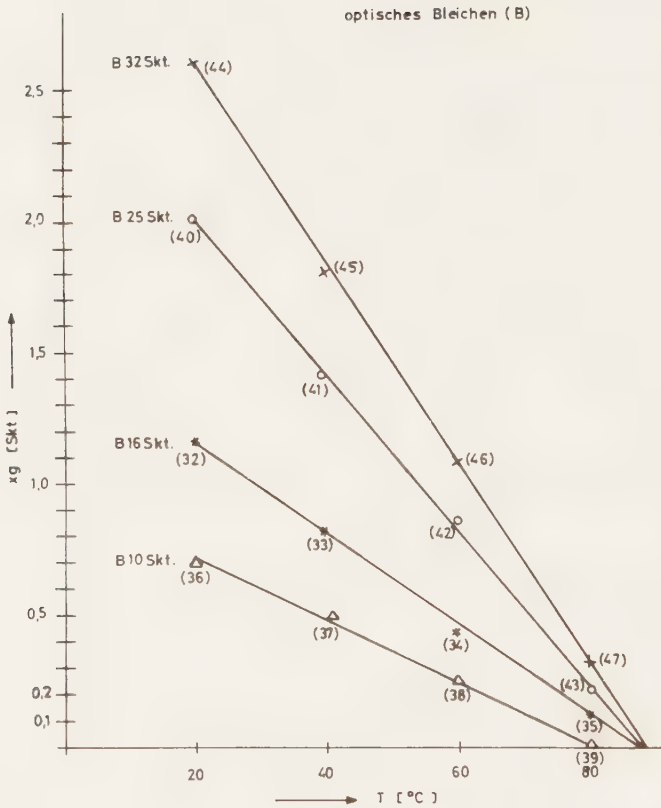


Abb. 23: Schwärzung x_g in Abhängigkeit von der Temperatur für den Vorgang des optischen Bleichens, Parameter ist die eingestrahelte Intensität.

9. Der Endwert x_g bei Schwärzung und Bleichung ist proportional der eingestrahltten Intensität.

Die Abbildungen 24 und 25 zeigen dieses Ergebnis.

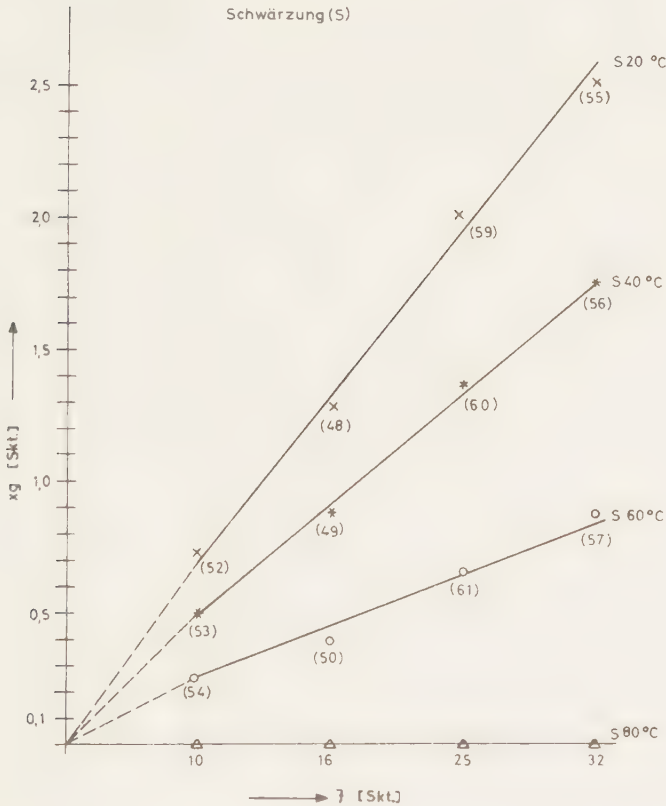


Abb. 24: Schwärzung x_g in Abhängigkeit von der eingestrahltten Intensität für den Vorgang der Schwärzung, Parameter ist die Temperatur.

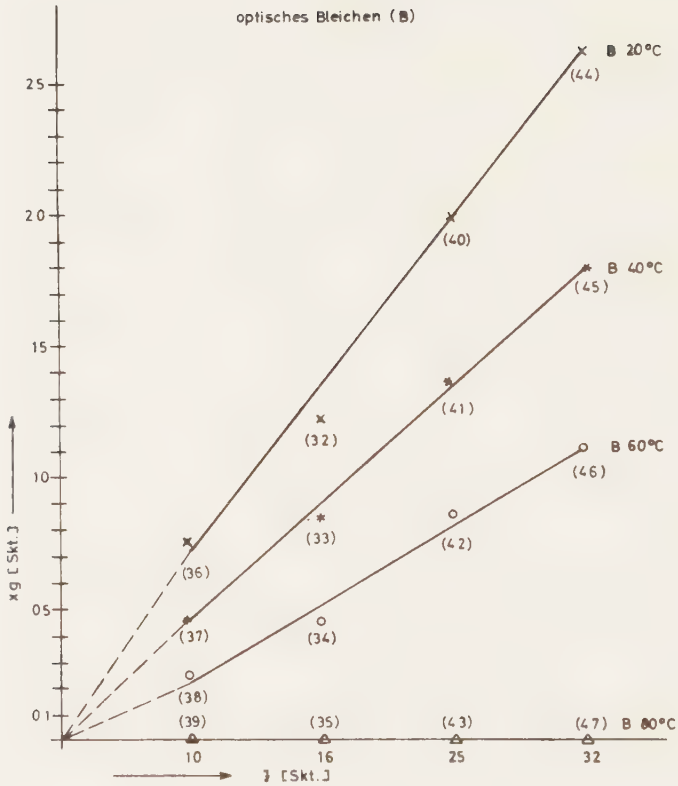


Abb. 25: Schwärzung xg in Abhängigkeit von der ein-
strahlten Intensität für den Vorgang des opti-
schen Bleichens, Parameter ist die Temperatur.

Diese Beobachtung deutet bereits darauf hin, daß die Zunahme der absorbierten Intensität infolge der zusätzlichen Absorption des Schwärzungssilbers nichts zum photochemischen Effekt beiträgt, dieser vielmehr ausschließlich durch den vom Glas absorbierten Anteil der eingestrahlten Intensität bewirkt wird. Andernfalls würde man eine stärkere als lineare Abhängigkeit von der eingestrahlten Intensität erwarten, weil die wirksame Absorption sich selbst verstärken würde (Autokatalyse bzw. Selbstsensibilisierung).

Abbildung 26 belegt denselben Sachverhalt für monochromatische Bestrahlung. Während bei langwelliger Bestrahlung (500 und 600 nm) überhaupt keine Schwärzung eintritt, zeigt die (wegen der durch das Interferenzfilter stark verminderten Intensität) geringe Endschwärzung bei 400 nm nach 15 min das selbe Verhalten wie die durch weißes Licht erzeugte der Abbildungen 24 und 25.

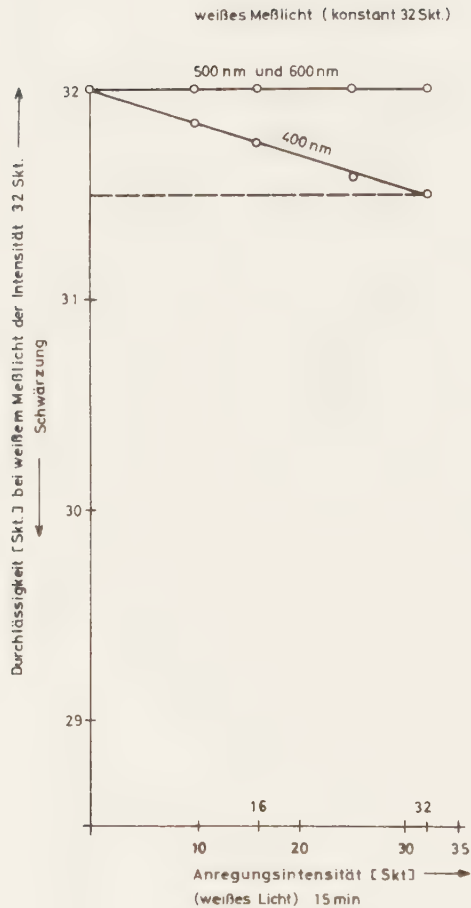


Abb. 26: Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, in Abhängigkeit von der Intensität anregender Strahlung von 400 nm, 500 nm und 600 nm Wellenlänge nach 15 min Bestrahlungsdauer. Es wurde jeweils eine bestimmte Intensität weißen Lichtes (von 0 Skt bis 32 Skt) eingestellt und danach wurde das Interferenzfilter in den Strahlengang eingebaut und das Glas 15 min exponiert.

4.2. Mathematische Formulierung

4.2.1 Vorbemerkungen

Die Quantenausbeute sei ϕ , und es ist $\phi = \frac{N_A}{N_Q}$.

Dabei bedeuten:

N_A Zahl der Ag-Atome

N_Q Zahl der absorbierten Quanten

Es ist festzustellen, daß die Quantenausbeute ϕ nicht bestimmt werden kann, weil erstens die Bestimmung von N_Q eine absolute Lampen-Eichung voraussetzen würde und zweitens die Bestimmung von N_A eine analytische Silberbestimmung voraussetzen würde, die schon im photographischen Film höchst fraglich ist.

Es können höchstens relative Abschätzungen gemacht werden (cf. Kapitel 7).

Im folgenden wird stets die Schwärzung x in Skalenteilen des Meßinstrumentes betrachtet.

Die Schwärzung x ist als Konzentration des Reaktionsproduktes, also proportional N_A , der Zahl der Silberatome, aufzufassen.

Dies ist bei geringen Schwärzungen, wie sie hier vorliegen, gerechtfertigt: Denn mit unserer Lampe kommen wir z.B. bei voller Intensität zu einem Ausschlag von 32 Skt ohne Schwärzung und 29,5 Skt nach maximaler Schwärzung, d.h. $x_{\max} = 2,5$ Skt.

Das Lambert-Beersche-Gesetz: $\frac{J_0}{J} = e^{\epsilon cd}$ fordert für

die Extinktion $E = \ln \frac{J_0}{J} = \epsilon cd$ Proportionalität

mit c bzw. x. Nun ist

$$E = \ln \frac{J_0}{J} = \ln (1+\alpha) = \alpha - \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{3} + \dots$$

Für $\alpha \ll 1$ ist $E = \ln \frac{J_0}{J} = \alpha$. Setzen wir $c = x$,

so erhalten wir beispielsweise:

x	J (Skt)	$\frac{J_0}{J}$	$E = \ln \frac{J_0}{J} = \alpha$	$\frac{\alpha}{x} = \epsilon d$
0	32	1,000	0	
0,2	31,8	1,006	0,0062	0,031
0,5	31,5	1,016	0,0187	0,0314
1,0	31,0	1,032	0,0317	0,0317
1,5	30,5	1,049	0,0480	0,032
2,0	30,0	1,067	0,0641	0,032
2,5	29,5	1,085	0,0809	0,0325

Man sieht also, daß in der Tat in unserem Bereich die Schwärzung x der Extinktion $E = \alpha$ und damit der Konzentration des schwarzen Produkts proportional ist. x kann daher als Konzentration in die kinetischen Gleichungen eingesetzt werden.

4.2.2 Geschwindigkeitsgleichung

Zur Aufstellung der Kinetik gehen wir von der Differentialgleichung der umkehrbaren Reaktion I. Ordnung aus (27):

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - bx = ka - (k+b)x$$

Jede Auswertung dieser Gleichung wird aus einer Wertetabelle x/t zwei kinetische Konstanten liefern:

ka und $k+b$.

Dabei bedeuten:

- x die Zahl der schwärzenden Zentren,
- a die Zahl der lichtempfindlichen Zentren, d.h. die maximal mögliche Schwärzung,
- k die photochemische Geschwindigkeitskonstante der Schwärzung,
- b die Geschwindigkeitskonstante der Bleichung (thermisch oder thermisch und optisch).

Nun haben, wie aus dem folgenden hervorgeht, die Auswertungen ergeben, daß ka stark von den Versuchsbedingungen - nämlich von Temperatur und Intensität - abhängt, $k+b$ dagegen fast gar nicht.

Das wäre nur möglich, wenn erstens $b \gg k$ oder zweitens k fast invariant wäre und nur a von den Parametern abhängt.

Der zweite Fall ist a priori ziemlich unwahrscheinlich, d.h. daß die Zahl der schwärzbaren Zentren von der Intensität der Belichtung oder von der Temperatur abhängen würde.

Der erste Fall aber würde bedeuten, daß die Gleichung degeneriert zu $\frac{dx}{dt} = ka - bx$,

d.h. die Hinreaktion ist von Oter Ordnung und die Rückreaktion von I. Ordnung. Diese Annahme läßt sich wie folgt rechtfertigen: Wie schon bemerkt, ist die größte Endschwärzung x_g , die mit unserer Lichtquelle erreicht wurde, $x_g = 2,5$ Skt. Die größte Schwärzung, die mit einer Xenonlampe (150 W) erreicht wurde, ist 55 % (cf. Kapitel 7).

$x_{g_{\max}}$ ist also bei unserer Halogen-Lampe 7,8 % von 32 Skt. Da die Xenonlampe 55 % von 32 Skt = 17,6 Skt eliminieren würde, ist x_g maximal 17,6 Skt.

Man darf annehmen, daß die 55 % von 32 Skt = 17,6 Skt noch nicht die Gesamtzahl der schwärzbaren Zentren (in Skt) ausmachen, sondern eher die 32 Skt, so daß prinzipiell eine völlige Undurchlässigkeit erreichbar wäre.

Dann ist die Bedingung: $b \gg k$

$$\text{bzw. } x_g = \frac{ka}{b} \ll a$$

$$\text{mit } 0,078 a < x_{g_{\max}} < 0,142a ,$$

wobei sich die untere Grenze auf $a = 32$ Skt, die obere Grenze auf $a = 17,6$ Skt bezieht, recht gut erfüllt.

4.2.3 Prüfung und Auswertung

4.2.3.1 Präzisionsversuche

Es wird zunächst an drei Präzisionsversuchen, die mit erhöhter Empfindlichkeit des Meßgerätes und erhöhter Meßpunktzahl durchgeführt wurden (Abbildungen 27, 28 und 29, Versuche 101, 102 und 103), die Gültigkeit der kinetischen Differentialgleichung und ihrer integrierten Form geprüft und erwiesen.

Zu diesem Zweck wird die Differentialgleichung integriert. Es ergibt sich als Lösung für einen Schwärzungsversuch:

$$\log \frac{1}{1 - \frac{x}{x_g}} = \log \frac{x_g}{x_g - x} = b't \text{ mit } b' = 0,43 \text{ b.}$$

Für einen Bleichungsversuch ergibt sich als Lösung:

$$\log \frac{x_0 - x_g}{x - x_g} = b't \text{ mit } b' = 0,43 \text{ b.}$$

In beiden Gleichungen bedeuten:

x_0 (Skt) = Anfangsschwärzung ($t=0$) beim Bleichungsversuch

x_g (Skt) = Endschwärzung - sowohl beim Schwärzungs- wie auch beim Bleichungsversuch

x (Skt) = Schwärzung, gemessen zur Zeit t , $x = x(t)$.



Abb. 27: Präzisionsversuch Nr. 101 zur Schwärzungskinetik. Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei Anregung mit einer Halogenglühlampe, Raumtemperatur 20°C. - Die Kurve wird gemessen nach Beseitigung der Inhomogenitäten im parallelen Strahlenbündel, das auf die Photozelle fällt. Die Empfindlichkeit des Meßgerätes beträgt 30mV.



Abb. 28: Präzisionsversuch Nr. 102 zur optischen Bleichungskinetik. Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, nach 15 min Anregung mit weißem Licht (Halogenglühlampe) und maximaler Intensität von 50 Skt, während Bestrahlung mit weißem Licht der Intensität von 22 Skt (gem. bei einer Empfindlichkeit des Meßgerätes von 0,3 V) in Abhängigkeit von der Zeit; Raumtemperatur 20° C. Die Kurve wird gemessen nach Beseitigung der Inhomogenitäten im parallelen Strahlenbündel, das auf die Photozelle fällt. Die Empfindlichkeit des Meßgeräts beträgt 30 mV.

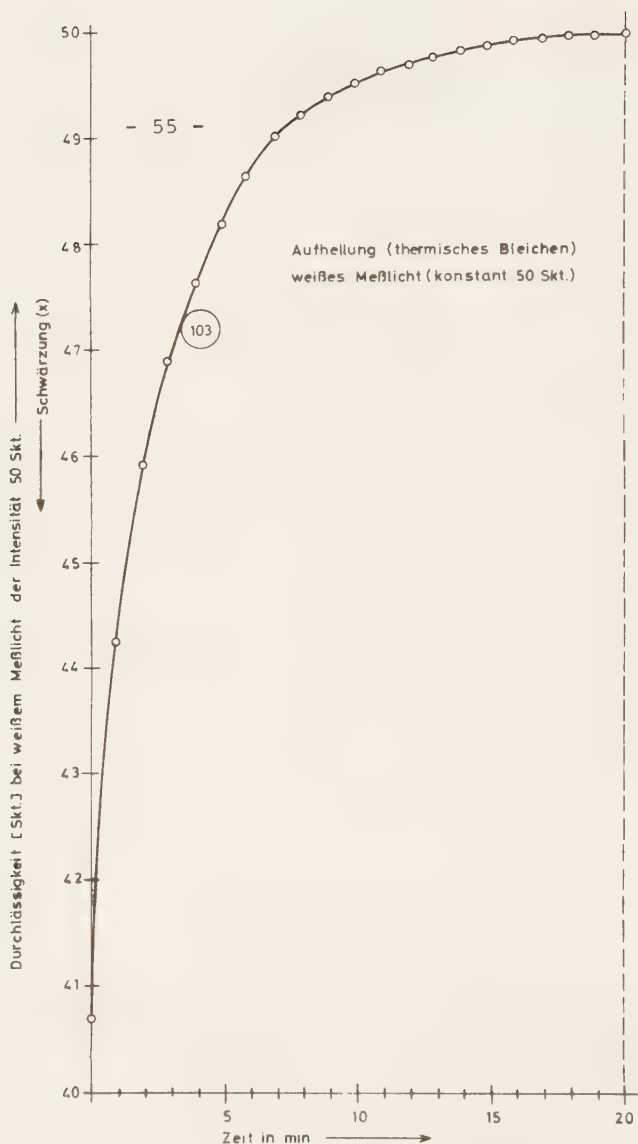


Abb. 29: Präzisionsversuch Nr. 103 zur thermischen Bleichungskinetik. Durchlässigkeit in Skt (Skalenteilen) des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, nach 15 min Vorschwärzung mit weißem Licht (Halogenglühlampe) und maximaler Intensität von 50 Skt, in Abhängigkeit von der Zeit; Raumtemperatur 20° C. Die Kurve wird gemessen nach Beseitigung der Inhomogenitäten im parallelen Strahlenbündel, das auf die Photozelle fällt. Die Empfindlichkeit des Meßgeräts beträgt 30 mV

4.2.3.1.1 Graphisches Kriterium

Durch die graphische Darstellung $\log \frac{x_g}{x_g - x}$ über t

bzw. $\log \frac{x_o - x_g}{x - x_g}$ über t kann die zeitliche Konstanz

der in der Differentialgleichung auftretenden Konstanten b' bzw. b nachgewiesen werden.

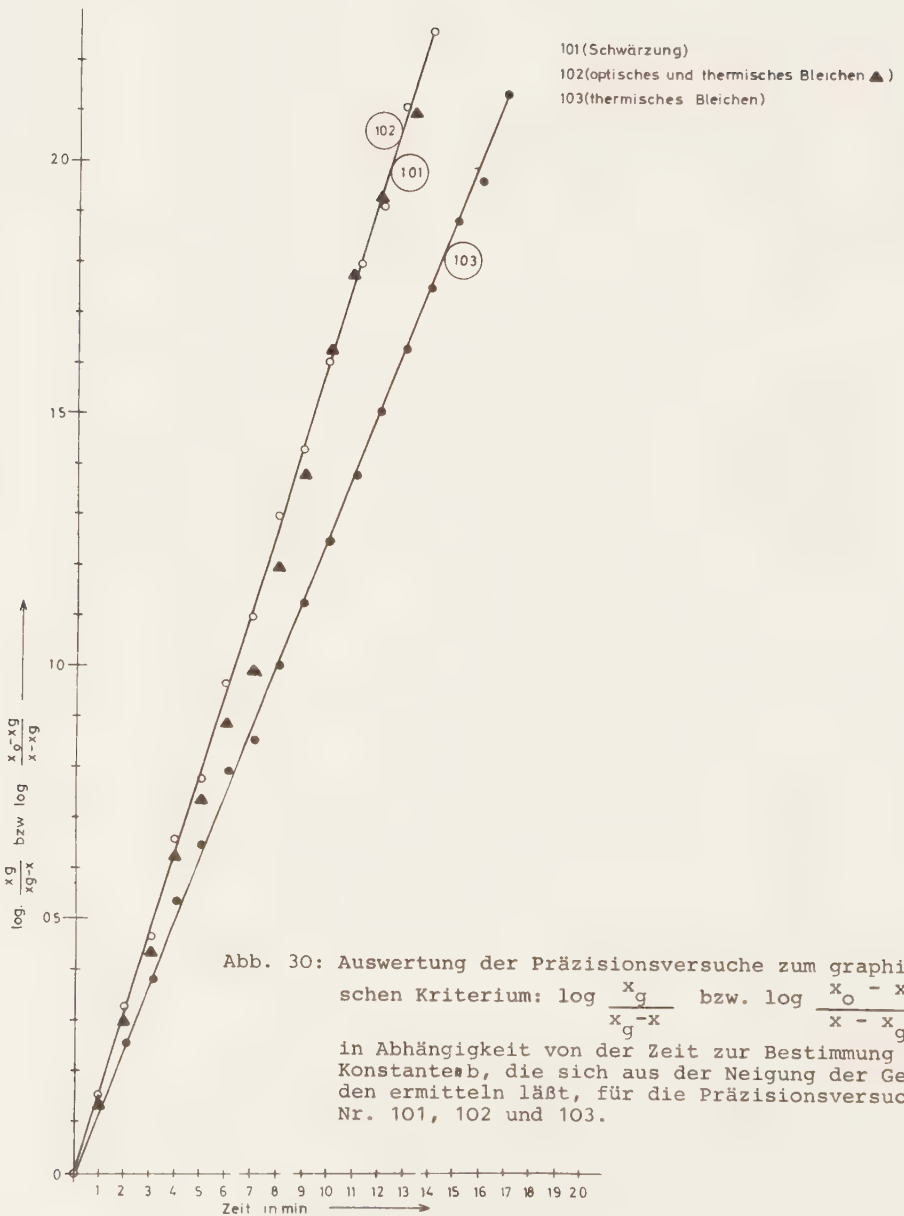
In Abbildung 30 ist das Ergebnis für die Schwärzung, für das optische Bleichen und für das thermische Bleichen dargestellt. Man sieht, daß sich gerade Linien ergeben, die durch den Ursprung gehen, und dadurch die Richtigkeit der vorstehend angenommenen Kinetik scharf erweisen,

$$\text{denn } \frac{\log \frac{x_g}{x_g - x}}{t} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\log \frac{x_o - x_g}{x - x_g}}{t} = b' \text{ und } b \text{ sind}$$

jeweils konstant für alle angegebenen Zeiten t .

b' für Schwärzung und optisches Bleichen sind gleich groß, nämlich $b'_s = b'_o = 0,161 \text{ min}^{-1}$.

b' für das thermische Bleichen ist etwas kleiner, nämlich $b'_{th} = 0,125 \text{ min}^{-1}$.



Diese Konstanten b' wurden graphisch ermittelt. Diese Abschätzung stimmt erfahrungsgemäß mit einer Berechnung nach kleinsten Quadraten gut überein.

Betrachtet man die kinetische Differentialgleichung (cf. Abschnitt 4.2.2), so kann aus einem entsprechend angelegten Diagramm auch der konstante Term k_a ermittelt werden, der bei der Integration weggefallen war. Zur Ermittlung der kinetischen Konstanten k_a der Präzisionsversuche wird $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ gegen x_m (Mittelwert des Intervalls)

bzw. x graphisch aufgetragen. Für $x = 0$ ergibt sich dann für einen Schwärzungsversuch der k_a -Wert als Abschnittswert für Ordinate (Abbildung 31).

Für einen Bleichungsversuch sieht die graphische Darstellung von $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ gegen x zur Ermittlung der Größe k_a anders aus:

In Abbildung 32 wird $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ bei x_g gleich Null.

Es wird eine Ausgleichsgerade durch x_g und die gemessenen Punkte gelegt. Eine zu dieser Ausgleichsgeraden gelegte parallele Gerade durch den Punkt $x = 0$ liefert an der Stelle $x = x_g$ den Wert k_a , der als Abstandswert zwischen Abszissenachse und der Parallelen gemessen wird, und zwar parallel zur Ordinatenachse. Dieser Abstandswert muß gleich k_a sein, denn es ist $x_g = \frac{k_a}{b}$ und daher $k_a = b \cdot x_g$.

Für die rein thermische Bleichungskinetik ist übrigens $k_a = 0$, denn es ist $x_g = \frac{k_a}{b} = 0$. (Bei der thermischen

Bleichung ist $x_g = 0$, da keine Belichtung erfolgt.)

Die Ausgleichsgerade schneidet immer bei x_g die Abszissenachse. Wenn man sie bis x_0 extrapoliert, so erhält man als Abschnittswert zwischen Abszissenachse und Ausgleichsgerade den Wert $b x_0$. In Abbildung 33 sind diese Beziehungen für die thermische Bleichungskinetik des Präzisionsversuchs Nr. 103 dargestellt.

Abb. 31: Für die Schwärzungskinetik des Präzisionsversuchs Nr. 101 ist $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ in Abhängigkeit von den Mittelwerten x_m der Schwärzungswerte x aufgetragen. Aus der Ausgleichsgeraden kann der k_a -Wert als Abschnittswert der Ordinate ermittelt werden. k_a ergibt sich zu $3,54 \frac{\text{Skt}}{\text{min}}$.

Ferner sind für diesen Versuch zwei die Ausgleichsgerade und die um sie liegenden Punkte $(\frac{\Delta x}{\Delta t}, x_m)$ umhüllende Geraden gestrichelt eingezeichnet, aus deren Differenz auf der Ordinate der Fehler Δk_a abgelesen werden kann. Δk_a ergibt sich zu $0,25 \frac{\text{Skt}}{\text{min}}$.

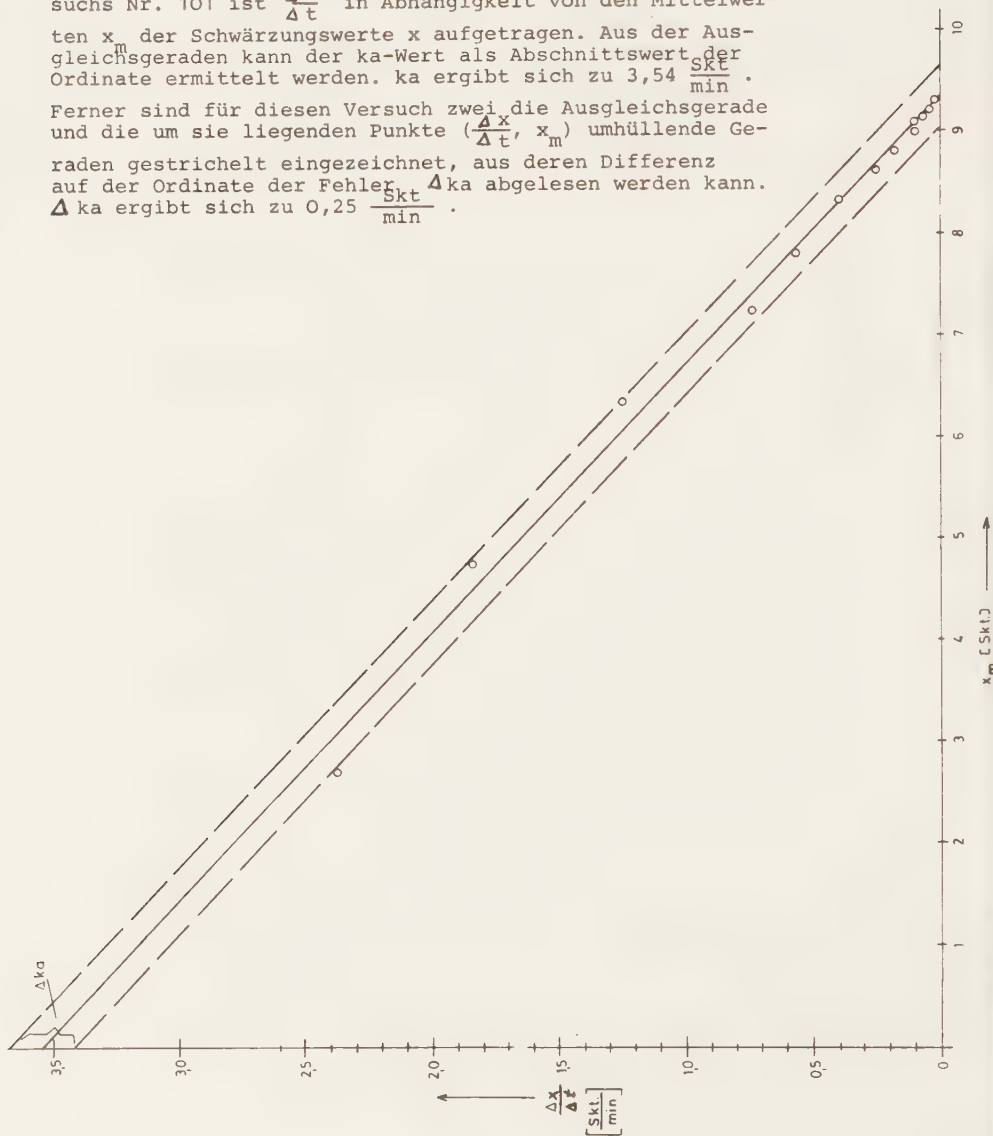
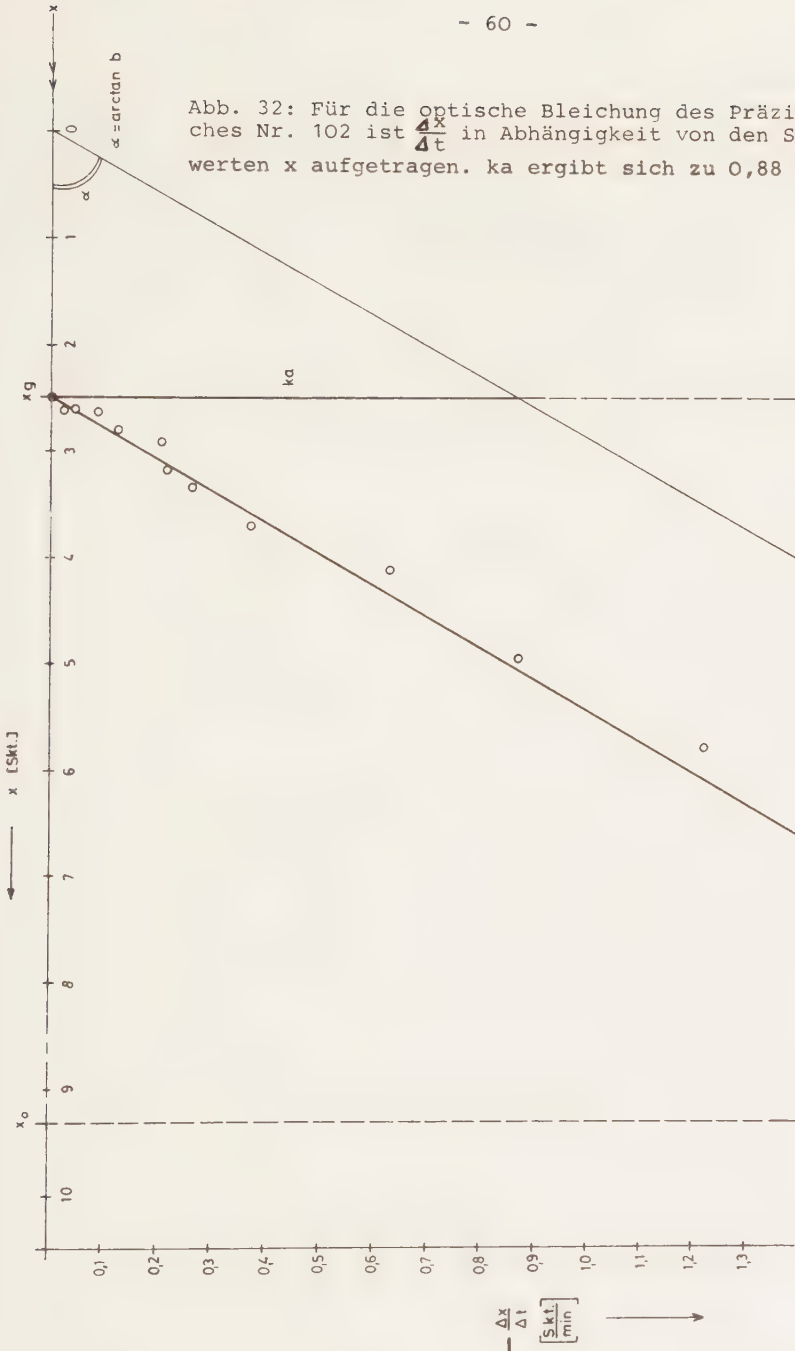
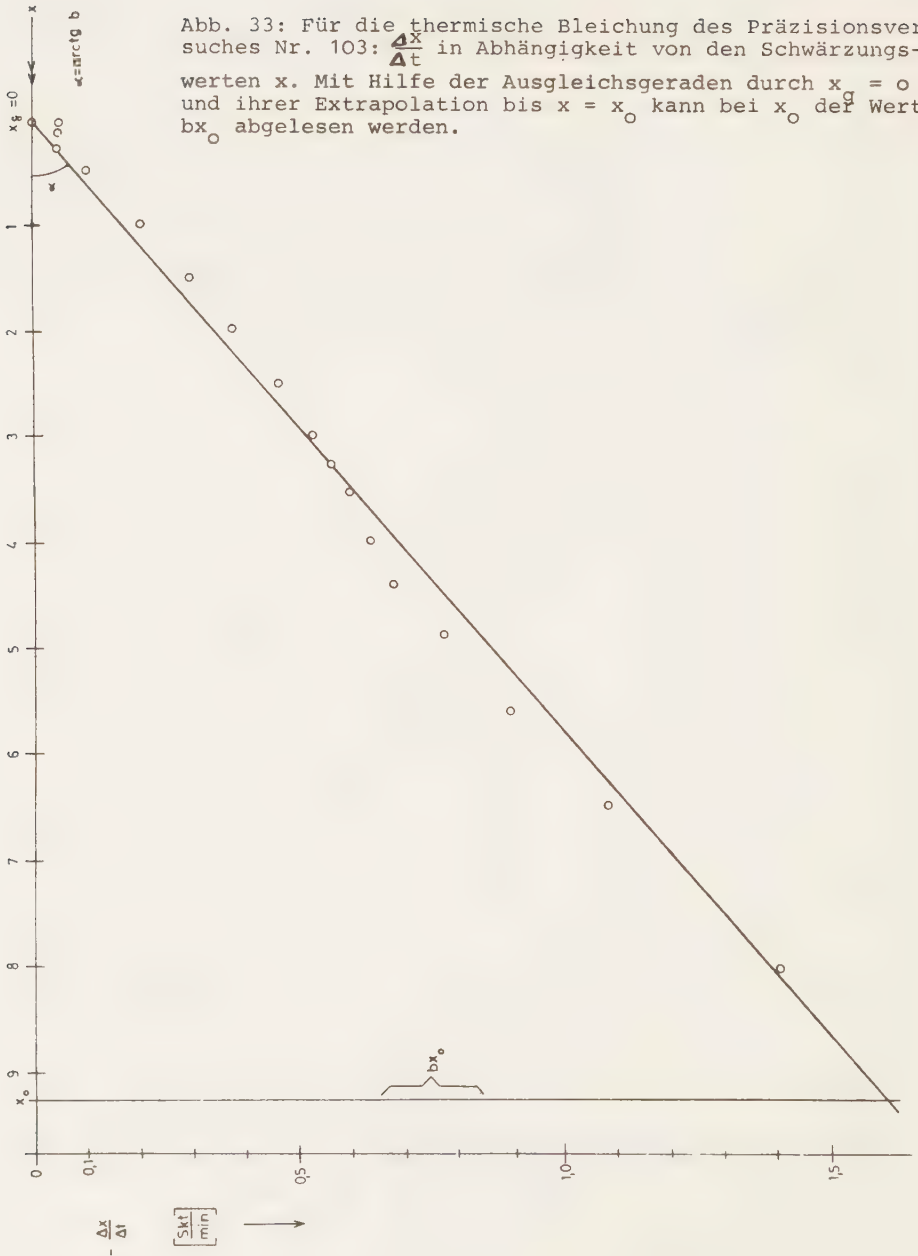


Abb. 32: Für die optische Bleichung des Präzisionsversuches Nr. 102 ist $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ in Abhängigkeit von den Schwärzungswerten x aufgetragen. ka ergibt sich zu $0,88 \frac{\text{Skt}}{\text{min}}$.





4.2.3.1.2 Fehlerrechnung

Im folgenden wird eine Fehlerrechnung für die Konstanten b' bzw. b durchgeführt.

Es wird der relative Fehler $\frac{\Delta b'}{b'}$ aus den Ablesefehlern Δx und Δt der Präzisionsversuche bestimmt.

Es sind die Schwärzung x und die Zeit t die unmittelbar gemessenen Größen, so daß $b' = b'(x, t)$.

Nach der Fehlertheorie ergibt sich der absolute Fehler von b' zu:

$$\Delta b' = \left| \frac{\partial b'}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial b'}{\partial t} \right| \Delta t.$$

$$\text{Für die Schwärzung gilt: } b' = \frac{\log \frac{x_g}{x_g - x}}{t}.$$

Durch partielle Differentiation von b' nach x und t ergibt sich $\Delta b'$ zu:

$$\Delta b' = \left| \frac{0,43}{t} \cdot \frac{1}{x_g - x} \right| \Delta x + \left| \frac{1}{t^2} \cdot \log \frac{x_g}{x_g - x} \right| \Delta t.$$

Für jedes Meßpunktpaar (x, t) kann $\Delta b'$ ermittelt werden.

Der Ablesefehler Δx am Meßgerät ist $\Delta x \approx 0,25 \text{ Skt}$,
 der Ablesefehler Δt an der Stoppuhr ist $\Delta t \approx 0,1 \text{ min}$.

Die Werte $\Delta b'(x,t)$ für die Schwärzung im Präzisions-
 versuch Nr. 101 wurden in Tabelle 1 angegeben.

Der relative Fehler $\frac{\Delta b'}{b'}$ ergibt sich dann für jeden
 einzelnen Meßpunkt bei dem Präzisionsversuch für die
 Schwärzung aus den Werten der Tabelle 1, Spalte 3. Dies
 wäre der maximale Fehler von b' , wenn dieses nur aus dem
 jeweiligen einzelnen Meßpunkt berechnet werden würde.
 Der mittlere Fehler $\Delta b'$ des Ergebnisses b' für die
 ganze Gerade ergibt sich nach der Fehlertheorie zu

$$\Delta b' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta b')_i^2}{n(n-1)}}, \text{ wobei } n \text{ die Anzahl der Meßpunkte}$$

ist. Dieser mittlere Fehler $\Delta b'$ beträgt $17,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Das Ergebnis der Fehlerrechnung lautet daher:
 $b' = (0,161 \pm 0,018) \text{ min}^{-1}$, und der relative Fehler
 ist $\frac{\Delta b'}{b'} \cdot 100 = 11,2 \%$.

Tabelle 1

$\Delta b'(x,t)$ für die Schwärzung im Präzisionsversuch Nr.101

t	x	$\Delta b'$ (max)	$(\Delta b')^2 \cdot 10^6$
0	0	-	-
1	2,71	0,031	961
2	4,74	0,020	400
3	6,36	0,016	256
4	7,22	0,017	259
5	7,83	0,018	324
6	8,33	0,021	441
7	8,62	0,025	625
8	8,84	0,031	961
9	8,97	0,038	1444
10	9,07	0,048	2304
11	9,15	0,066	4356
12	9,20	0,093	8649
13	9,23	0,120	14400
14	9,25	0,155	24025
15	9,30	-	-
16	9,30	-	-
17	9,30	-	-
18	9,30	-	-
19	9,30	-	-
20	9,30	-	-

Für die Bleichung gilt: $b' = \frac{\log \frac{x_o - x_g}{x - x_g}}{t}$.

Durch partielle Differentiation von b' nach x und t ergibt sich $\Delta b'$ zu:

$$\Delta b' = \left| \frac{0,43}{t} \cdot \frac{1}{x - x_g} \right| \Delta x + \left| \frac{1}{t^2} \log \frac{x_o - x_g}{x - x_g} \right| \Delta t.$$

Die Werte $\Delta b'(x, t)$ werden für die Präzisionsversuche Nr. 102 und Nr. 103 der optischen und der thermischen Bleichung in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Der relative Fehler $\frac{\Delta b'}{b'}$ ergibt auch hier sich für jeden einzelnen Meßpunkt aus den Werten der Tabellen 2 und 3, Spalte 3.

Analog obiger Auswertung des Präzisionsversuches der Schwärzung ergibt sich für die optische Bleichung der mittlere Fehler $\Delta b'$ des Ergebnisses b' zu $\Delta b' = 26,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Das Ergebnis der Fehlerrechnung für den Präzisionsversuch Nr. 102 der optischen Bleichung lautet daher:

$$b' = (0,161 \pm 0,027) \text{ min}^{-1} \text{ oder } \frac{\Delta b'}{b'} \cdot 100 = 17 \text{ \%}.$$

Tabelle 2

$\Delta b'$ (x,t) für die optische Bleichung im Präzisionsversuch Nr. 102

t	x	$\Delta b'_{(\max)}$	$(\Delta b')^2 \cdot 10^6$
0	9,3	-	
1	7,42	0,036	1296
2	5,83	0,024	576
3	4,97	0,019	361
4	4,09	0,020	400
5	3,71	0,021	441
6	3,35	0,024	576
7	3,18	0,025	625
8	2,93	0,032	1024
9	2,78	0,044	1936
10	2,66	0,070	4900
11	2,60	0,100	10000
12	2,57	0,130	16900
13	2,55	0,166	27556
14	2,53	0,256	65536
15	2,50	-	-
16	2,50	-	-
17	2,50	-	-
18	2,50	-	-
19	2,50	-	-
20	2,50	-	-

Tabelle 3

$\Delta b'$ (x,t) für die thermische Bleichung im Präzisionsversuch Nr. 103

t	x	$\Delta b'$ (max)	$(\Delta b')^2 \cdot 10^6$
0	9,30	-	
1	7,75	0,029	841
2	6,50	0,017	289
3	5,65	0,013	169
4	4,90	0,012	144
5	4,45	0,011	121
6	4,00	0,011	121
7	3,60	0,011	121
8	3,25	0,012	144
9	3,00	0,013	169
10	2,75	0,015	225
11	2,55	0,019	361
12	2,40	0,023	529
13	2,25	0,034	1156
14	2,20	0,039	1521
15	2,15	0,048	2304
16	2,10	0,068	4624
17	2,05	0,127	16129
18	2,00	-	-
19	2,00	-	-
20	2,00	-	-

Für den Präzisionsversuch Nr. 103 der thermischen Bleichung ergibt sich nach obiger Fehlerrechnung ein mittlerer Fehler $\Delta b'$ des Ergebnisses $b' = 0,125 \text{ min}^{-1}$ von $\Delta b' = 10,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Das Ergebnis für den Präzisionsversuch Nr. 103 lautet daher: $b' = (0,125 \pm 0,011) \text{ min}^{-1}$ oder $\frac{\Delta b'}{b'} \cdot 100 = 9 \%$.

Es ergibt sich also, daß der Unterschied von 23 % zwischen den Bleichkonstanten beim optischen und rein thermischen Bleichen knapp innerhalb der Summe der Fehlergrenzen von 26 % liegt.

Damit ist die Auswertung der Präzisionsversuche abgeschlossen.

4.2.3.2 Reihenversuche

Die Ermittlung von b' und k_a der Reihenversuche Nr. 1-61 erfolgt im Prinzip in gleicher Weise wie bei den Präzisionsversuchen.

4.2.3.2.1 Fehlerrechnung

Während die Präzisionsversuche das Ziel hatten, die Gültigkeit der angenommenen Kinetik innerhalb gewisser Genauigkeitsgrenzen sicherzustellen, sollen die Reihenversuche lediglich ermitteln, ob die aus weniger genauen Versuchen ermittelten Konstanten systematische Abhängig-

keiten von den Versuchsparametern Temperatur und Intensität der Bestrahlung aufweisen. Hierzu ist eine geringere Genauigkeit ausreichend, nachdem die Gültigkeit der Kinetik selbst bereits genau erwiesen ist. Da alle Reihenversuche mit derselben Technik durchgeführt wurden, genüge hier die Berechnung ihrer Fehler an einem Beispiel. Innerhalb der so ermittelten Fehlergrenze gelten dann die zu prüfenden Einflüsse der Parameter.

Als Beispiel diene der Schwärzungsversuch Nr. 4 ($J = 32$ Skt, $T = 20^{\circ} \text{C}$). In folgender Tabelle sind die Daten angegeben:

t	x	x_g	$\Delta b'$	$(\Delta b')^2 \cdot 10^6$
0	0		-	-
2	1,25		0,052	2704
5	1,93	2,50	0,040	1600
10	2,35		0,072	5184
15	2,50		-	-

Die $\Delta b'$ der Einzelpunkte sind mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz (cf. Abschnitt 4.2.3.1.2) aus den oben schon genannten Ablesefehlern von Schwärzung und Zeit berechnet. Aus diesen maximalen Fehlern ergibt sich nach der Fehlertheorie aus den drei auswertbaren Punkten ein mittlerer Fehler $\Delta b'$ des Ergebnisses b' von $\Delta b' = 40 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Aus Tabelle 5 kann für den Versuch Nr. 4 der Mittelwert $b' = 0,120 \text{ min}^{-1}$ entnommen werden. Als Ergebnis der Fehlerrechnung ergibt sich daher: $b' = (0,120 \pm 0,040) \text{ min}^{-1}$. Als relativer Fehler $\frac{\Delta b'}{b'}$ ergibt sich ein Wert von 33 %.

Das Ergebnis dieser Fehlerrechnung dürfte so ziemlich für alle Reihenversuche gelten.

4.2.3.2.2 Ermittlung der kinetischen Konstanten k_a und ihrer Fehler Δk_a bei den Reihenversuchen
Nr. 1 - 61

Entsprechend der Auswertung der Präzisionsversuche wird für alle Schwärzungs- und Bleichversuche $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ gegen x_m (Mittelwert) bzw. x aufgetragen.

In Abbildung 34 werden beispielsweise für die Schwärzungsversuche Nr. 1, 2, 3, 4 die k_a -Werte durch ein solches Diagramm graphisch ermittelt.

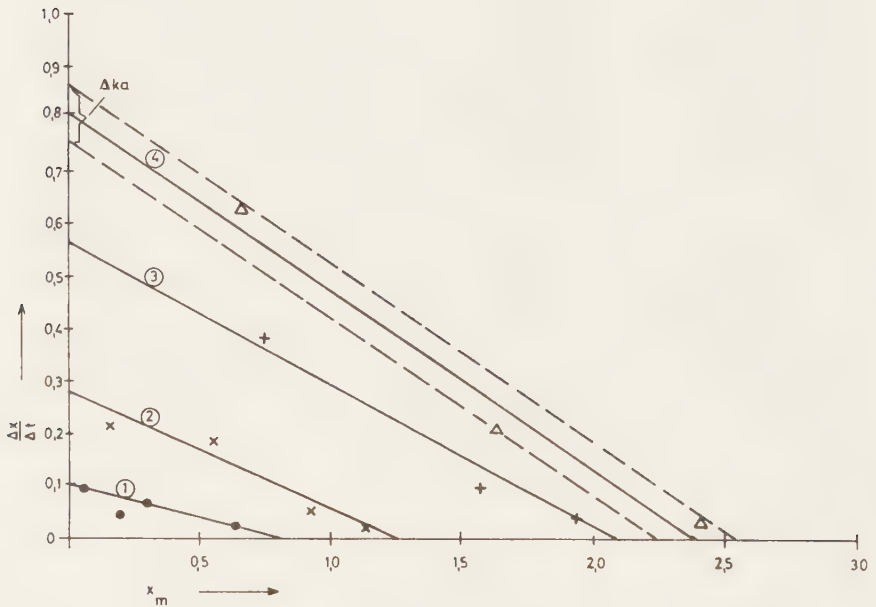


Abb. 34: Für die Schwärzungskinetik: $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ in Abhängigkeit von den Mittelwerten x_m der Schwärzungswerte x . Aus den Ausgleichsgeraden können die ka -Werte als Abschnittswerte der Ordinate ermittelt werden.

Für den Versuch Nr. 4 sind zwei die Ausgleichsgerade und die um sie liegenden Punkte $(\frac{\Delta x}{\Delta t}, x_m)$ umhüllende Geraden gestrichelt gezeichnet, aus deren Differenz auf der Ordinate der Fehler Δka abgelesen werden kann.

In Tabelle 4 sind für alle Reihenversuche diese k_a -Werte der Schwärzungskinetik aufgelistet.

Die Fehler Δk_a aller dieser k_a -Werte der Schwärzungs- und Aufhellungskinetik werden aus der graphischen Darstellung abgeschätzt. Diese graphische Fehlerrechnung wird für alle 61 Versuche durchgeführt. Die erhaltenen Fehler Δk_a für die Schwärzungskinetik wurden in Tabelle 4 rubriziert.

Um diese Fehler Δk_a zu erhalten, geht man wie folgt vor: Im Diagramm rechnet man um die Meßpunkte ($\frac{\Delta x}{\Delta t}$, x) zwei umhüllende Geraden, die natürlich die Ausgleichsgerade einschließen, und berechnet die Differenz ihrer Abschnittswerte auf der Ordinate. Diese Differenz bedeutet den Fehler Δk_a . In Abbildung 34 sind z.B. für die Schwärzungskinetik des Versuchs Nr. 4 die die Ausgleichsgerade umhüllenden Geraden gestrichelt eingezeichnet. Auf der Ordinate kann der auf diese Weise graphisch ermittelte Fehler Δk_a abgelesen werden. Für den optischen Bleichungsversuch Nr. 20 ist z.B. in Abbildung 35 die graphische Bestimmung der Größen k_a und Δk_a dargestellt.

Sämtliche Werte k_a und Δk_a sind auf den natürlichen Logarithmus bezogen. Es ergeben sich relative Fehler um 20 %.

In den Abbildungen 36 und 37 sind für die Schwärzungskinetik die Mittelwerte der graphischen k_a -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Intensität als Parameter und in Abhängigkeit von der Intensität mit der Temperatur als Parameter dargestellt. Der Balken zu jedem Punkt soll den mittleren Fehler Δk_a darstellen.

Die graphische Auswertung der Schwärzungskinetik liefert für die Größe k_a und ihren Fehler Δk_a folgende Werte:

Versuchs- nummer	Inten- sität (Skt)	Tempe- ratur (° C)	k_a (Skt min)	Δk_a (Skt min)	Mit- tel- wert k_a	Mit- tel- wert Δk_a
4	32	20	0,80	0,13		
6	32	20	0,77	0,13		
26	32	20	0,77	0,13		
55 (a)	32	20	0,80	0,13	0,79	0,13
3	25	20	0,55	0,05		
59 (b)	25	20	0,55	0,10	0,55	0,07
2	16	20	0,27	0,06		
24	16	20	0,25	0,07		
48 (c)	16	20	0,25	0,06	0,26	0,06
1	10	20	0,10	0,03		
52 (d)	10	20	0,10	0,03	0,10	0,03
26	32	40	0,45	0,05		
56 (e)	32	40	0,44	0,04	0,45	0,05
60 (f)	25	40	0,14	0,03		
49 (g)	16	40	0,10	0,02		
53 (h)	10	40	0,06	0,01		
27	32	60	0,30	0,05		
57 (i)	32	60	0,30	0,05	0,30	0,05
61 (k)	26	60	0,08	0,01		

Tabelle 4

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Versuchs- nummer	Inten- sität (Skt)	Tempe- ratur (° C)	k_a (Skt min)	Δk_a (Skt min)	Mit- tel- wert k_a	Mit- tel- wert Δk_a
50 (l)	16	60	0,05	0,01		
54 (m)	10	60	0,03	0,01		
58 (n)	32	80	0	0		
51 (p)	16	80	0	0		
51 (q)	10	80	0	0		
7Color- matic (r)	32	20	0,73	0,15		
10 (s)	32 (600 nm)	20	0,32	0,04		
11 (t)	32 (500 nm)	20	0,23	0,05		
12 (u)	32 (400 nm)	20	0,15	0,03		
5 (v)	400nm	20	0,08	0,02		

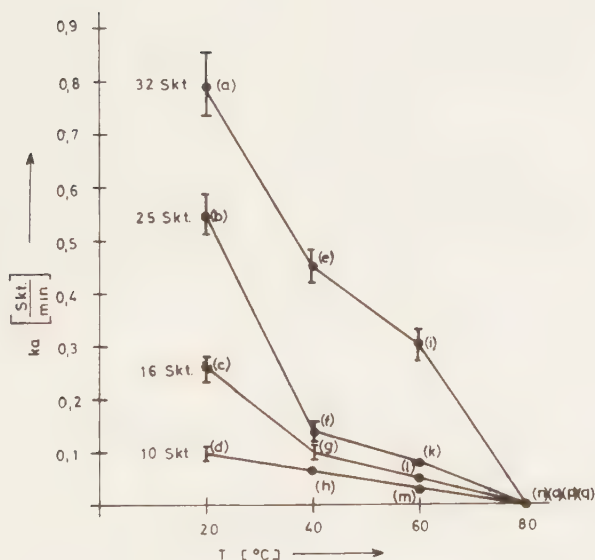


Abb. 36: Für die Schwärzungskinetik: Die Mittelwerte der graphischen k_a -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Intensität als Parameter. Der Balken zu jedem Punkt soll den mittleren Fehler Δk_a darstellen.

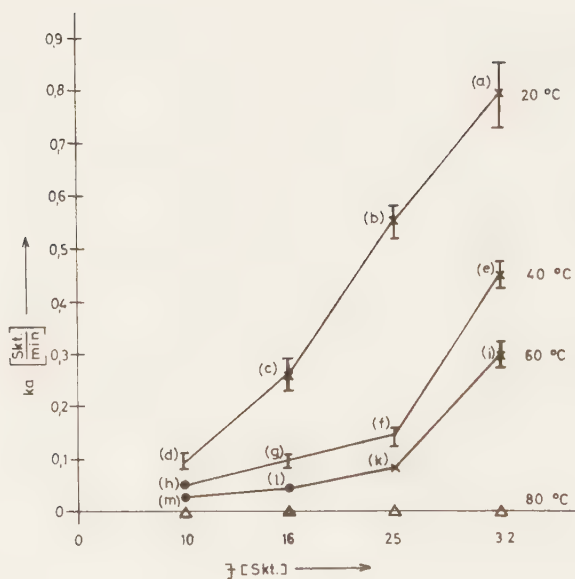


Abb. 37: Für die Schwärzungskinetik: Die Mittelwerte der graphischen k_a -Werte in Abhängigkeit von der Intensität mit der Temperatur als Parameter. Der Balken zu jedem Punkt soll den mittleren Fehler Δk_a darstellen.

Die in Abbildung 35 vorgestellte Auswertung der optischen Bleichversuche hinsichtlich der Konstanten k_a der gleichzeitigen Schwärzung (Gegenreaktion) wurde ebenfalls durchgeführt. Wegen der mehrfachen Manipulation der Meßdaten bei der Darstellung der Differentialgleichung und Auswertung dieser Darstellung haben jedoch diese Ergebnisse keine hinreichende Genauigkeit. Ihre Wiedergabe würde sich nicht lohnen.

Jedenfalls aber ergab sich in Bestätigung der Schwärzungsversuche, daß auch die Bleichversuche die Aussage liefern, daß k_a mit steigender Temperatur fällt und mit steigender Belichtungsintensität steigt, wie dies die Abbildungen 36 und 37 zeigen.

4.2.3.2.3 b' -Werte der Reihenversuche

Analog der Auswertung der Präzisionsversuche (cf. Abschnitt 4.2.3.1.1) werden für alle Versuche $\log \frac{x_0 - x_2}{x_1 - x_2}$ bzw. $\log \frac{x_0 - x_2}{x_1 - x_2}$ über die Zeit t aufgetragen. Die Konstante b' läßt sich dann jeweils aus der Neigung der Ausgleichsgeraden, die durch die berechneten Punkte gelegt wird, ermitteln. Abbildung 38 zeigt beispielsweise für einige Versuche (deren Nummern angegeben sind) ein solches Diagramm.

In Tabelle 5 sind sämtliche b' -Werte der 61 Versuche aufgelistet.

Um die auf den natürlichen Logarithmus bezogenen b -Konstanten zu erhalten, müssen die b' -Werte noch mit dem Faktor $\ln 10$ ($\approx 2,3$) multipliziert werden.

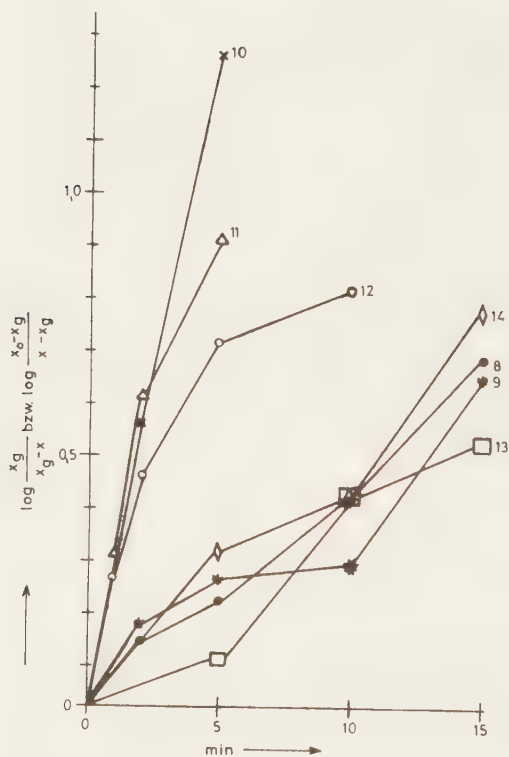


Abb. 38: $\log \frac{x_g}{x_g - x}$ bzw. $\log \frac{x_o - x_g}{x - x_g}$ in Abhängigkeit von der Zeit zur Bestimmung der Konstanten b'

In den Abbildungen 39, 40, 41 und 42 sind für Schwärzung und Bleichung die b' -Konstanten sowohl als Funktion der Temperatur - mit der eingestrahnten Intensität als Parameter - wie auch als Funktion der eingestrahnten Intensität - mit der Temperatur als Parameter - aufgezichnet.

Tabelle 5

b' -Werte

Nr. d. Kurve	Richtung S= Schwärzung B= Bleichung	Intensität (Skt)	Temperatur (° c)	b' (min ⁻¹)	nach Methode Prof. Dickel	
					b (min ⁻¹)	b' (min ⁻¹)
1	S	10	20	0,052	0,143	0,061
2	S	16	20	0,090	0,200	0,086
3	S	25	20	0,106	0,250	0,107
4	S	32	20	0,120	0,280	0,120
5	S (400nm)	32	20	0,105	0,250	0,107
6	S	32	20	0,125	0,290	0,125
7	S Color- matic	32	20	0,108	0,250	0,107
8	B _t	0	20	0,043	-	-
9	B _t Color- matic	0	20	0,040	-	-
10	S (600nm)	32	20	0,245	0,500	0,215
11	S (500nm)	32	20	0,190	0,430	0,185
12	S (400nm)	32	20	0,110	0,250	0,108
13	B _t 600nm	0	20	0,040	-	-
14	B _t 500nm	0	20	0,050	-	-
15	B _t 400nm	0	20	0,056	-	-
16	B _o	10	20	0,090	-	-
17	B _o	16	20	0,075	-	-
18	B _o	25	20	0,100	-	-

(Fortsetzung)

Tabelle 5

b'-Werte

Nr. d. Kurve	Richtung S=Schwär- zung B=Blei- chung	Inten- sität (Skt)	Tempe- ratur (° C)	b' (min ⁻¹)	nach Methode Prof. Dickel	
					b (min ⁻¹)	b' (min ⁻¹)
19	B _o	32	20	0,001	-	-
20	B _o	10	10	0,095	-	-
21	B _o	16	20	0,070	-	-
22	B _o (500 u. 600nm)	32	20	0,080	-	-
23	B _o (400nm)	32	20	0,070	-	-
24	S	16	20	0,088	0,200	0,086
25	B _o	16	20	0,072	-	-
26	S	32	20	0,120	0,280	0,120
26	S	32	40	0,124	0,280	0,120
27	S	32	60	0,120	0,270	0,116
28	S	32	80	0,138	0,330	0,142
29	B _t	0	40	0,042	-	-
30	B _t	0	60	0,041	-	-
31	B _t	0	80	0,035	-	-
32	B _o	16	20	0,067	-	-
33	B _o	16	40	0,080	-	-
34	B _o	16	60	0,070	-	-
35	B _o	16	80	0,077	-	-
36	B _o	10	20	0,093	-	-
37	B _o	10	40	0,083	-	-
38	B _o	10	60	0,085	-	-
39	B _o	10	80	0,080	-	-
40	B _o	25	20	0,061	-	-
41	B _o	25	40	0,059	-	-
42	B _o	25	60	0,070	-	-
43	B _o	25	80	0,093	-	-
44	S	32	20	0,156	-	-

Tabelle 5 (Fortsetzung)

b'-Werte

Nr. d. Kurve	Richtung S=Schwär- zung B=Blei- chung	Inten- sität (Skt)	Tempe- ratur (° C)	b' (min ⁻¹)	nach Methode	
					Prof. Dickel b (min ⁻¹)	b' (min ⁻¹)
45	B _o	32	40	0,063	-	-
46	B _o	32	60	0,093	-	-
47	B _o	32	80	0,070	-	-
48	S	16	20	0,069	0,143	0,061
49	S	16	40	0,067	0,130	0,056
50	S	16	60	0,057	0,126	0,054
51	S	16	80	-	-	-
52	S	10	20	0,075	0,163	0,070
53	S	10	40	0,062	0,143	0,061
54	S	10	60	0,060	0,143	0,061
55	S	32	20	0,100	0,230	0,099
56	S	32	40	0,080	0,190	0,082
57	S	32	60	0,067	0,143	0,061
58	S	32	80	-	-	-
59	S	25	20	0,093	0,200	0,086
60	S	25	40	0,067	0,143	0,061
61	S	25	60	0,070	0,163	0,070

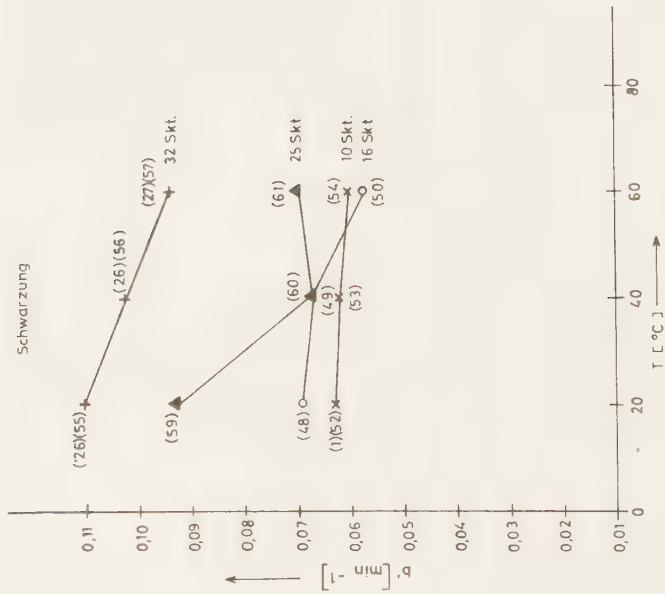


Abb. 39: Die kinetische Konstante b' in Abhängigkeit von der Temperatur für den Vorgang der Schwärzung; Parameter ist die eingestrahlte Intensität.

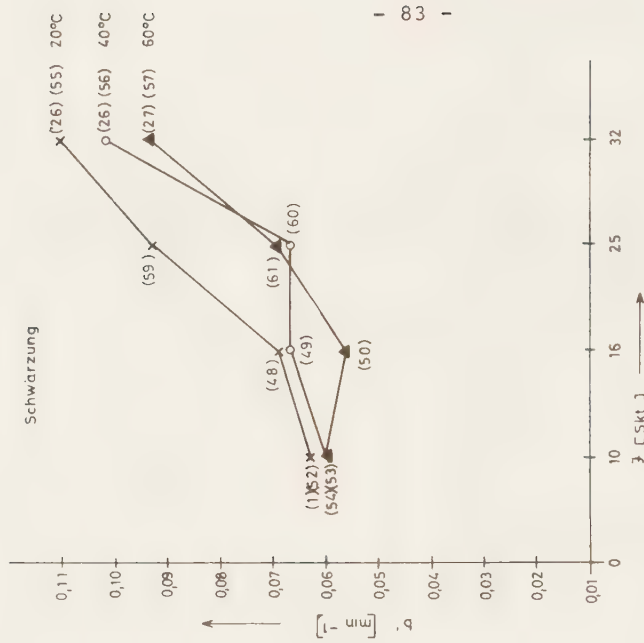


Abb. 40: Die kinetische Konstante b' in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität für den Vorgang der Schwärzung; Parameter ist die Temperatur.

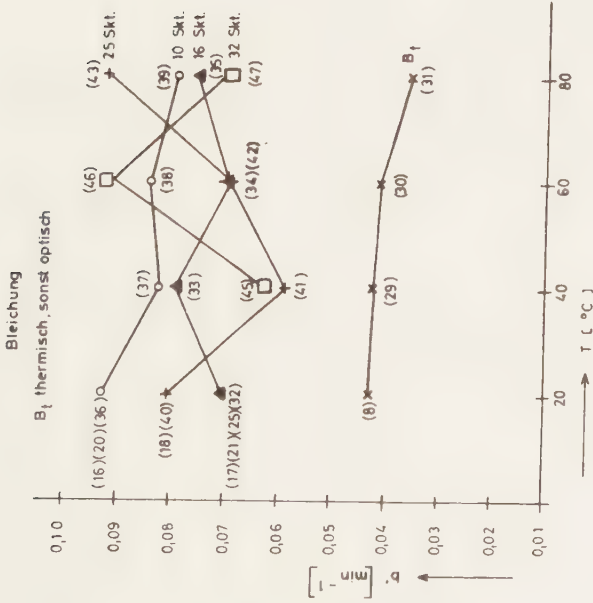


Abb. 41: Die kinetische Konstante b' in Abhängigkeit von der Temperatur für den Vorgang des thermischen und optischen Bleichens; Parameter ist die eingestrahlte Intensität.

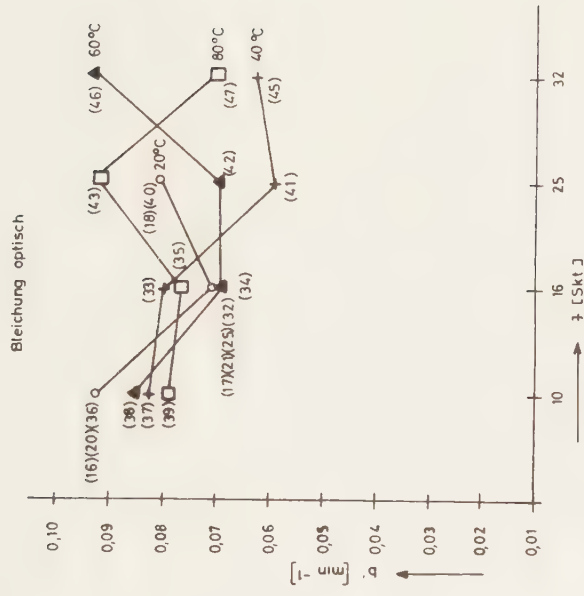


Abb. 42: Die kinetische Konstante b' in Abhängigkeit von der eingestrahlten Intensität für den Vorgang des optischen Bleichens; Parameter ist die Temperatur.

4.2.3.2.4 Sonstige Methoden

- a) Auswertung der Meßergebnisse unter Benutzung eines Computers

Diese Methode zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden und ihrer Fehler wurde von Prof. Dickel (Institut für Physikalische Chemie) vorgeschlagen. Zeit und Mittel erlaubten jedoch die Durchführung dieser Ausgleichsrechnung nicht.

- b) Kurvenanalyse und Bestimmung von b' der Schwärzungskinetik nach Prof. Dickel (Institut für Physikalische Chemie)

Für jeden Versuch der Schwärzungskinetik (cf. Abschnitt 4.1) wird die Zeit t über $1 - \frac{x}{x_g}$ in einem Diagramm aufgetragen. Als Maßstab werden gewählt für die Ordinate 10 cm = 10 min und die Abszisse 10 cm = 1.

Auf jede dieser Kurven wird ein gesondert hergestelltes Eichblatt, auf dem t über $1 - \frac{x}{x_g}$ mit b als Parameter aufgetragen ist, gelegt und festgestellt, mit welcher der Eichkurven - d.h. mit welchem b - die gemessene Kurve übereinstimmt bzw. nahezu übereinstimmt. Dieses Verfahren liefert also b . Damit dieses b mit dem nach Verfahren 4.2.3.2.3 bestimmten b' verglichen werden kann, muß es noch mit dem Faktor 0,43 multipliziert werden. In Tabelle 5 sind die erhaltenen Werte b' angegeben.

4.2.3.2.5 Bestimmung der Dreiviertelwertszeit für die Schwärzung und der Halbwertszeit für die Bleichung

Um eine bessere Auswertung der Meßkurven zu erreichen, wurden noch folgende Überlegungen angestellt.

Bei der graphischen Darstellung der Werte b' über der Temperatur bzw. über der Einstrahlung (Intensität) ergaben sich Kurven mit schwer definierbaren Gängen (cf. die Abbildungen 41 bis 44). Es wurden deshalb bei den Versuchen Nr. '26 und Nr. 26 die Geschwindigkeitskonstanten b einmal graphisch (durch Ermittlung der Ausgleichsgeraden) und einmal rechnerisch (durch Ermittlung des Mittelwertes aus den b -Werten für die verschiedenen Zeiten) bestimmt.

Der graphische b -Wert stimmt einigermaßen mit dem rechnerischen überein.

Mit Hilfe der graphischen b -Werte wurden nun die x -Werte zu den entsprechenden Zeiten aus der integrierten kinetischen Gleichung berechnet. Die Ergebnisse dieser "Rückrechnung" (eingezeichnet in Abbildung 19 durch das Symbol $\odot$) stimmen mit den experimentell gefundenen Schwärzungen ebenfalls einigermaßen überein.

Es bestand aber der Verdacht, daß beide Methoden der Ermittlung von b - die graphische und die rechnerische - zu ungenau sind, wenn die Meßkurven nahe beieinander liegen.

Deshalb wurde durch Modellrechnungen die Schwärzungskurve bei gegebenem x_g für verschiedene angenommene b -Werte berechnet.

Es ergab sich, daß zwischen den Kurven mit $b = 0,08$ und $b = 0,13$ die Kurven nur in der Mitte merklich voneinan-

der abweichen.

Um Temperaturkoeffizienten (Neigung der Ausgleichsgeraden bei Ermittlung von b als Funktion der Temperatur) oder Intensitätsempfindlichkeiten (Neigung der Ausgleichsgeraden bei Ermittlung von b als Funktion der Intensität) zu vergleichen, war es deshalb zweckmäßiger, nicht die ganze Meßkurve auszuwerten, sondern nur die Gegend größten Unterschieds.

Diese Gegend liegt bei den Schwärzungskurven um die Dreiviertelwertszeit ($\tau_{3/4}$), bei den Bleichkurven um die Halbwertszeit ($\tau_{1/2}$).

Die folgende Ableitung zeigt, daß diese beiden Zeiten dem b umgekehrt proportional sind.

Für die Schwärzung gilt:

$$\log \frac{x_g}{x_g - x} = b' t$$

$$\log \frac{x_g}{x_g - \frac{3}{4} x_g} = b' \tau_{3/4}$$

$$\log 4 = b' \tau_{3/4} \Rightarrow \tau_{3/4} = \frac{0,60}{b'}$$

Für die Bleichung gilt:

$$\log \frac{x_o - x_g}{x - x_g} = b' t$$

$$\log \frac{x_o - x_g}{(x_o - x_g) \frac{1}{2}} = b' \tau_{1/2}$$

$$\log 2 = b' \tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{0,30}{b'}.$$

Es sind also der Kehrwert der Dreiviertelwertszeit $\frac{1}{\tau_{3/4}}$ und der Kehrwert der Halbwertszeit $\frac{1}{\tau_{1/2}}$ dem b-Wert direkt proportional.

Um aus den Schwärzungskurven $\tau_{3/4}$ und aus den Bleichkurven $\tau_{1/2}$ zu ermitteln, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Auf Cellophan wird ein beliebiger Winkel gezeichnet. Die Winkelteilende muß so gezeichnet werden, daß sich die Tangens der beiden entstehenden Winkel wie 3:1 verhalten. Bei der Ermittlung von $\tau_{1/2}$ muß die Winkelteilende die Winkelhalbierende sein.

Die Folie wird so auf die x/t-Kurve gelegt, daß die Winkelteilende parallel der Zeitachse ist, daß der 3/4 - Schenkel auf x = 0 (32 Skt) liegt und der 1/4 - Schenkel auf xg.

Der Schnittpunkt der winkelteilenden Geraden mit der Maßkurve liegt dann bei $\tau_{3/4}$, welches auf der Abszisse abzulesen ist.

Analog geht man bei der Ermittlung der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ vor.

Die erhaltenen τ -Werte werden, ebenso wie ihre Kehrwerte $\frac{1}{\tau}$, sowohl als Funktion der Temperatur mit der Intensität als Parameter aufgetragen, wie auch als Funktion der Intensität mit der Temperatur als Parameter.

In Tabelle 6 sind die Dreiviertelwertszeit $\tau_{3/4}$, sowie ihr Kehrwert $\frac{1}{\tau_{3/4}}$, und die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$, sowie ihr Kehrwert $\frac{1}{\tau_{1/2}}$, aufgelistet.

Tabelle 6

τ - und $\frac{1}{\tau}$ -Werte

Nr. d. Kurve	Schwärzung		Nr. d. Kurve	Bleichung	
	$\tau_{3/4}$ (min)	$\frac{1}{\tau_{3/4}}$ (min ⁻¹)		$\tau_{1/2}$ (min)	$\frac{1}{\tau_{1/2}}$ (min ⁻¹)
1	8	0,13			
2	7	0,14			
3	6,5	0,15			
4	5,5	0,18			
5	7,5	0,13			
6	5,75	0,17			
7	5,5	0,18			
			8	6,5	0,15
			9	6,25	0,16
10	3	0,33			
11	2	0,50			
12	1,75	0,57			
			13	8,5	0,10
			14	6,25	0,16
			15	5,5	0,18
			16	4	0,25
			17	5	0,20
			18	5	0,20
			19	-	-
			20	3,5	0,28
			21	4,5	0,22
			22	2,5	0,40
			23	3	0,33
24	7,5		25	5	0,20

Tabelle 6 (Fortsetzung) τ - und $\frac{1}{\tau}$ -Werte

Nr. d. Kurve	Schwärzung		Nr. d. Kurve	Bleichung	
	$\tau_{3/4}$ (min)	$\frac{1}{\tau_{3/4}}$ (min ⁻¹)		$\tau_{1/2}$ (min)	$\frac{1}{\tau_{1/2}}$ (min ⁻¹)
'26	6	0,17	'29	6	0,17
26	6,5	0,15	29	7	0,14
27	5	0,20	30	8	0,13
28	3	0,33	31	10	0,10
48	10	0,10	32	5	0,20
49	11	0,09	33	5,5	0,18
50	12	0,08	34	5	0,20
51	-		35	5	0,20
52	9,5	0,11	36	4	0,25
53	10,5	0,095	37	4	0,25
54	8,5	0,12	38	4	0,25
55	6,5	0,15	39	4	0,25
56	10	0,10	40	4,5	0,22
57	12	0,08	41	5,5	0,18
58	-		42	6,25	0,16
59	8	0,13	43	6	0,17
60	11	0,09	(44)	($\tau_{1/2}=5$)	(0,20)
61	10,5	0,095	45	7	0,14
			46	6	0,17
			47	6	0,17

Die Abbildungen 43, 44, 45, 46 zeigen obige $\frac{1}{\tau}$ -Funktionen, die immer noch - wie die b-Funktionen - erhebliche Streuung aufweisen.

Das Ergebnis ist, daß die $\frac{1}{\tau}$ -Werte tatsächlich den b-Konstanten proportional sind. Es gelten deshalb für die $\frac{1}{\tau}$ -Funktionen dieselben Schlußfolgerungen wie für die b-Funktionen.

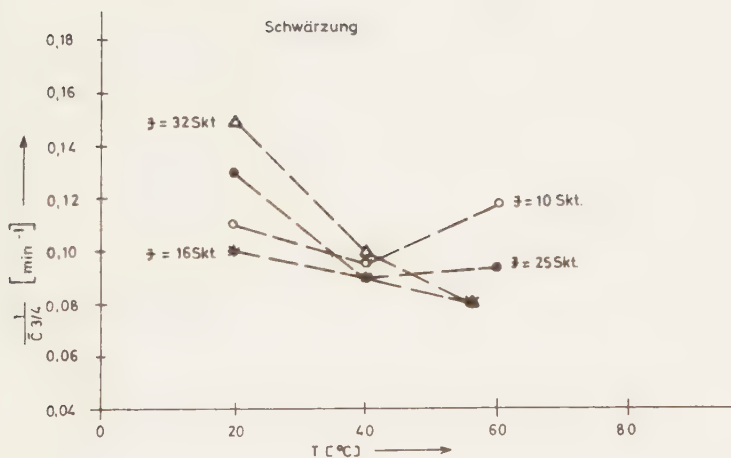


Abb. 43: Kehrwert der Dreiviertelwertszeit $\frac{1}{C_{3/4}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für den Vorgang der Schwärzung; Parameter ist die eingestrahelte Intensität.

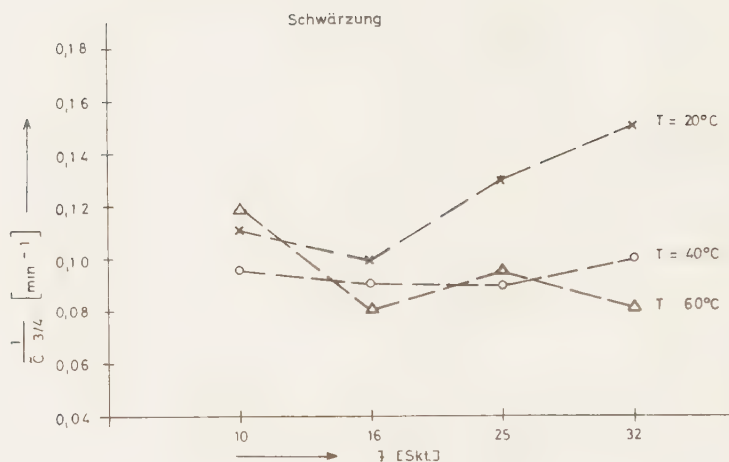


Abb. 44: Kehrwert der Dreiviertelwertszeit $\frac{1}{\tau_{3/4}}$ in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität für den Vorgang der Schwärzung; Parameter ist die Temperatur.

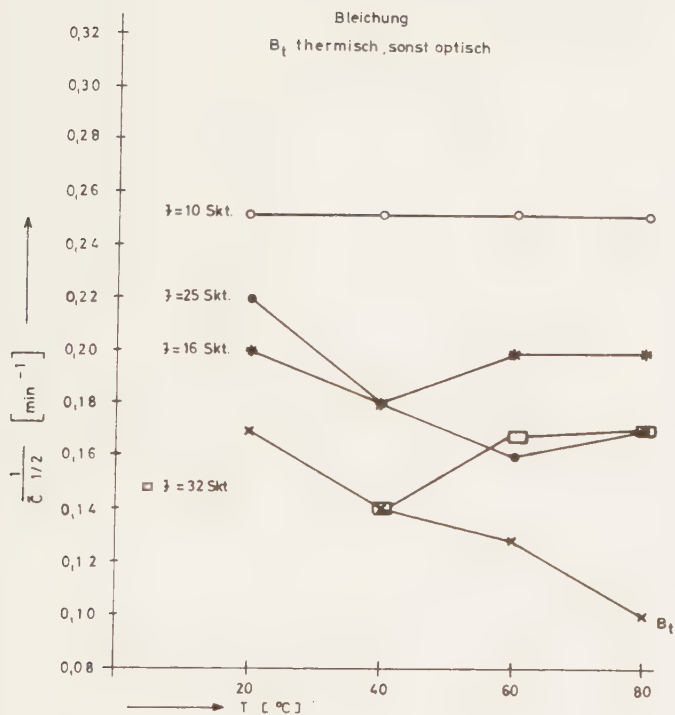


Abb. 45: Kehrwert der Halbwertszeit $\frac{1}{\tau_{1/2}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für den Vorgang des thermischen und optischen Bleichens, Parameter ist die eingestrahelte Intensität.

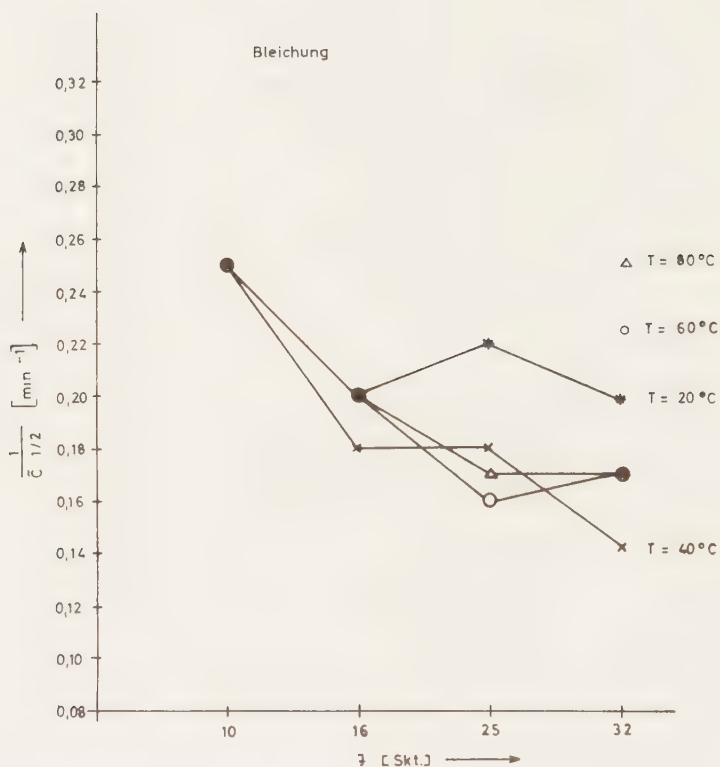


Abb. 46: Kehrwert der Halbwertszeit $\frac{1}{\tau_{1/2}}$ in Abhängigkeit von der eingestrahlten Intensität für den Vorgang des optischen Bleichens, Parameter ist die Temperatur.

Das Ergebnis einer Fehlerrechnung ist, daß die aus den graphisch abgeschätzten Fehlern $\Delta \frac{1}{\tau}$ ermittelten relativen Fehler $\frac{\Delta 1/\tau}{1/\tau}$ mit den relativen Fehlern

$\frac{\Delta b'}{b'}$ einigermaßen übereinstimmen.

5. ERGEBNISSE und DISKUSSION

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß die aus Schwärzungs- und Bleichversuchen - bei allen angewandten Temperaturen und Intensitäten - ermittelten Werte von b' innerhalb der Fehlergrenzen der Reihenversuche übereinstimmen. Diese Fehlergrenze beträgt maximal $0,040 \text{ min}^{-1}$. Die Abbildungen 39 bis 42 zeigen in der Tat, daß sowohl bei den Schwärzungsversuchen wie bei den Bleichversuchen ein Gang dieser Konstanten b' mit der Versuchstemperatur oder der Belichtungsintensität nicht eindeutig erkennbar ist. b' bzw. b ist also als eine innerhalb des Versuchsmaterials universelle Konstante anzusehen. Da nach unserer Kinetik $x_g = \frac{ka}{b}$ ist, ist hiermit ohne weiteres verständlich, daß x_g sich hinsichtlich Temperatur und Intensität ebenso verhalten muß wie ka .

Dieses Verhalten von ka wird weiter unten besprochen. Hier an dieser Stelle sei die Konstanz von b diskutiert.

Der Quotient $\frac{1}{b}$ kann als die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes $A_g^0 + [ClSi_x O_y \dots]^0$ aufgefaßt werden. Die Präzisionsversuche für die Schwärzung und für das optische Bleichen ergaben beispielsweise ein b' gleich $0,161 \text{ min}^{-1}$.

Das ist umgerechnet auf den natürlichen Logarithmus ein b gleich $0,374 \text{ min}^{-1}$. Die mittlere Lebensdauer ist dann ca. 2,7 min. Bemerkenswert erscheint noch, daß es sich wegen der Energiedifferenz des transparenten und des schwarzen Zustandes des Glases wohl kaum um einen Tunneleffekt handeln kann. Es ist vielmehr ein Vergleich mit der Lebensdauer von Sulfidphosphoren angebracht, wobei der schwarze Zustand als eine Art Exciton dargestellt werden möge. Es kann als möglich hingestellt

werden, daß die Bleichung sogar unter Emission von Licht stattfindet.

Betrachtet man noch den Kehrwert der Dreiviertelwertzeit für die Schwärzung und den Kehrwert der Halbwertszeit für die Bleichung hinsichtlich ihres Verlaufes über der Temperatur und der Intensität, so lassen sich auch hier in gar keiner Weise systematische Gänge nach der Temperatur und der Intensität feststellen (cf. Abb. 43 bis 46).

Das Ergebnis ist, daß für die $\frac{1}{t}$ -Funktionen dieselben Schlußfolgerungen gelten wie für die b' - bzw. b -Funktionen.

Für die Größe k_a (Skt min^{-1}) kann festgestellt werden, daß sie für die Schwärzung mit zunehmender Temperatur fällt (cf. Abb. 36) und mit zunehmender Intensität größer wird (cf. Abb. 37). Da bekanntlich die Endschwärzung $x_g = \frac{k_a}{b}$ ist, müßte für x_g in Abhängigkeit von Temperatur und Intensität dasselbe gelten.

Tatsächlich ist dies der Fall. Die Abbildungen 47 und 48 zeigen dieses Ergebnis für die Schwärzungskinetik und die Endschwärzung x_g in Abhängigkeit von der Temperatur und der eingestrahnten Intensität. In Klammern sind die Versuchsnummern angegeben.

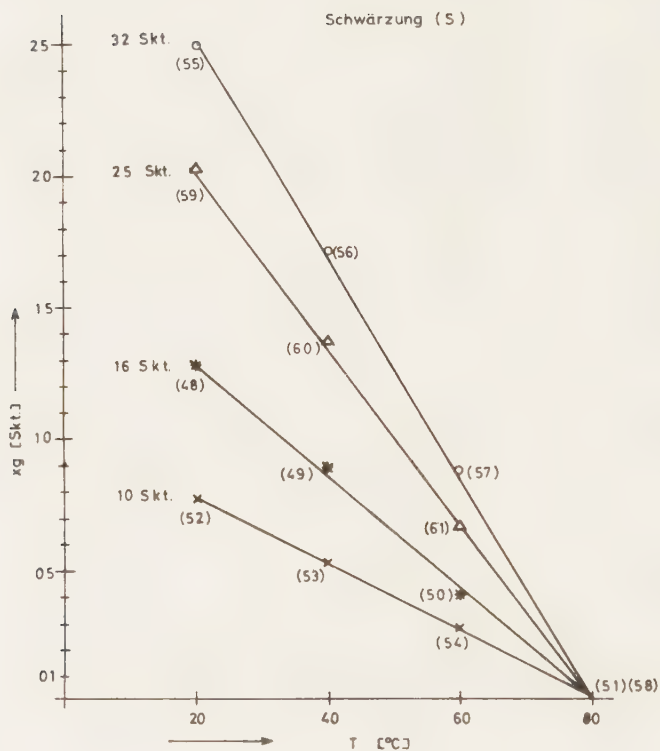


Abb. 47: Schwärzung x_g in Abhängigkeit von der Temperatur für den Vorgang der Schwärzung, Parameter ist die eingestrahelte Intensität.

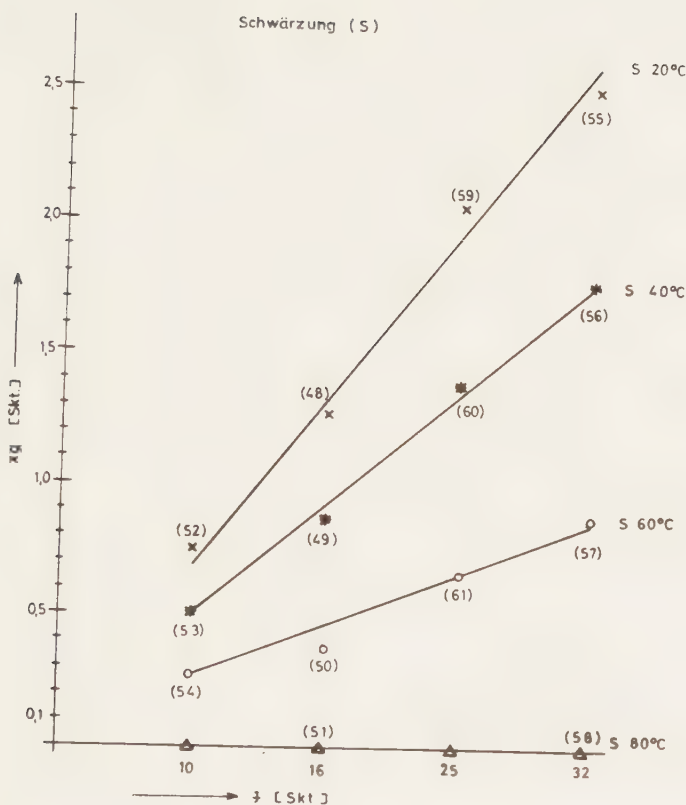


Abb. 48: Schwärzung von xg in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität für den Vorgang der Schwärzung, Parameter ist die Temperatur.

Bei den Bleichversuchen kann für die Größe k_a festgestellt werden, daß sie ebenfalls mit zunehmender Temperatur fällt und mit zunehmender Intensität steigt. Betrachtet man wieder die Gleichung $x_g = \frac{k_a}{b}$, so müßte für x_g in Abhängigkeit von Temperatur und Intensität - ebenso wie bei der Schwärzung - dasselbe gelten, nämlich daß x_g mit zunehmender Temperatur fällt und mit zunehmender Intensität ansteigt. Dies ist in der Tat der Fall. Die Abbildungen 49 und 50 zeigen dieses Ergebnis für die optische Bleichungskinetik und die Endschwärzung x_g in Abhängigkeit von der Temperatur und der einstrahlten Intensität. In Klammern sind wieder die Versuchsnummern angegeben. Schon bei der phänomenologischen Beschreibung (cf. Abb. 16) wurde ja gezeigt, daß bei gleicher Bestrahlungsintensität die Endschwärzungen x_g für Schwärzen und Bleichen zusammenfallen.

Die Tatsache, daß k_a bzw. x_g mit zunehmender Intensität ebenfalls ansteigen, entspricht erwartungsgemäß den Gesetzen der Photochemie.

Die Tatsache, daß k_a bzw. x_g mit zunehmender Temperatur abnehmen, findet ihre Erklärung darin, daß die Lichtabsorption des Glases temperaturabhängig ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption des ungeschwärzten Glases wurde bei verschiedenen Temperaturen (20°C , 40°C , 60°C , 80°C) und bei verschiedenen Wellenlängen des UV-Bereichs, des sichtbaren Spektralbereichs und des IR-Bereichs ($\lambda = 380 \text{ nm}$ bis $\lambda = 900 \text{ nm}$) mit einem Spektralphotometer gemessen.

In einer Quarzküvette wurde hierzu das phototrope Glas in Wasser mit Hilfe eines Thermostaten auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

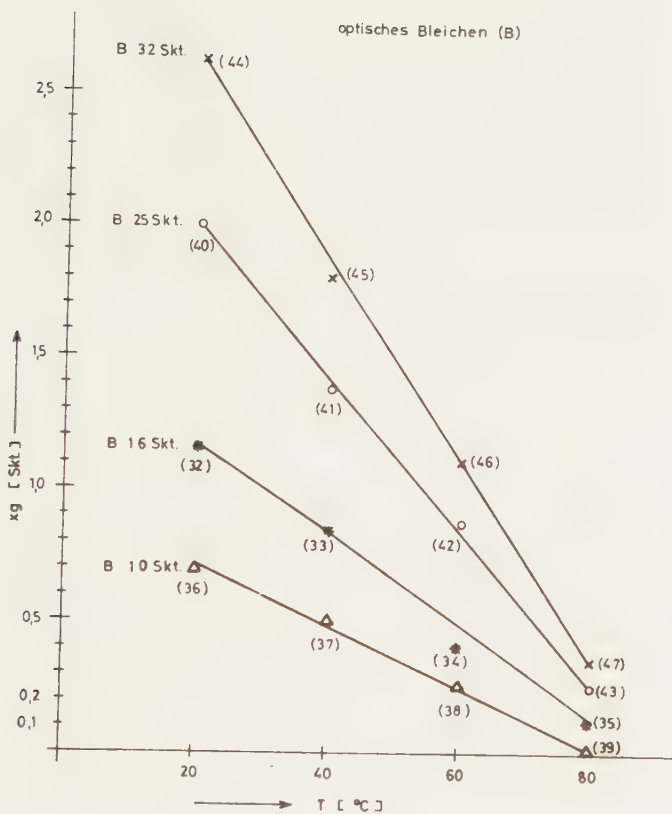


Abb. 49: Schwärzung x_g in Abhängigkeit von der Temperatur für den Vorgang des optischen Bleichens, Parameter ist die eingestrahelte Intensität.

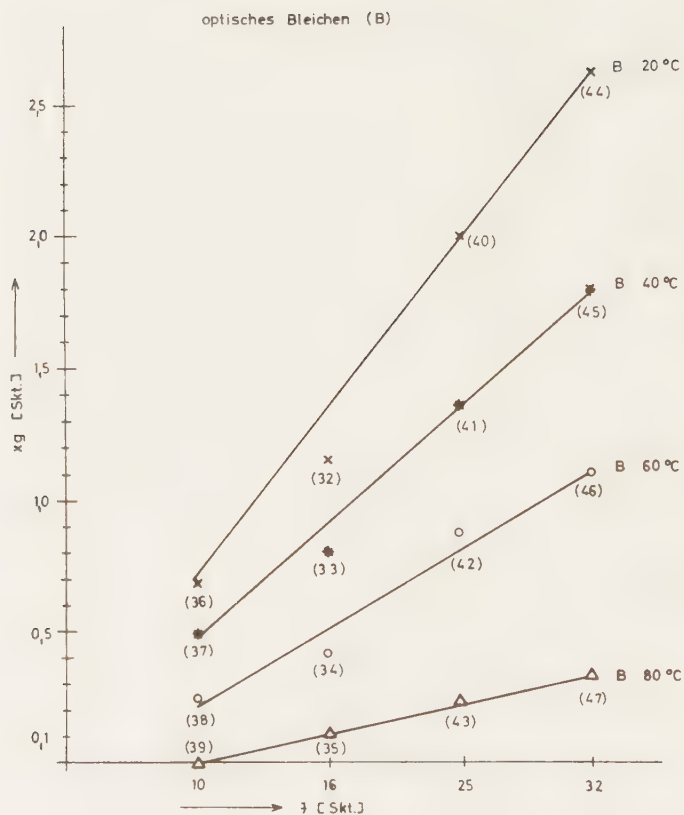


Abb. 50: Schwärzung x_g in Abhängigkeit von der ein-
strahlten Intensität für den Vorgang des opti-
schen Bleichens, Parameter ist die Temperatur.

Abb. 51 zeigt als Ergebnis die gemessenen Absorptionsspektren. Sie stimmt näherungsweise mit Literaturangaben für Borosilikatgläser (10) überein.

Es ist zu erkennen, daß die Lichtabsorption des Glases temperaturabhängig ist, und zwar wird die Lichtabsorption um so kleiner, je höher die Temperatur ist.

Bei 80° C findet bei Wellenlängen > 480 nm keine erhebliche Absorption mehr statt.

Es ergab sich also, daß der Extinktionskoeffizient $\mathcal{E}$ eine Funktion der Temperatur ist. Die Ursache bleibe hier dahingestellt. Aus den horizontalen Teilen der Absorptionsspektren (cf. Abb. 51) werden die Extinktionskoeffizienten $\mathcal{E}$ für die verschiedenen Temperaturen berechnet.

Der kurzwellige Teil des Absorptionsspektrums - mit dem Anstieg der Durchlässigkeit - kann für diese Berechnungen vernachlässigt werden, weil das Linsensystem der Versuchsanordnung die UV-Anteile des Lichts ohnehin absorbiert.

Die Berechnungen des Extinktionskoeffizienten $\mathcal{E}$ nach der physikalischen Beziehung $-\log \frac{I}{I_0} = \mathcal{E}d$, wobei I die Intensität und d die Dicke des Glases bedeuten, für alle Wellenlängen λ , die durch das Linsensystem nicht absorbiert werden, liefern die folgenden Ergebnisse in der Form $\mathcal{E} \pm \Delta\mathcal{E}$, wobei $\mathcal{E}$ der Mittelwert und $\Delta\mathcal{E}$ der Fehler des Mittelwertes sind: Bei der Temperatur von 20° C ergibt sich $\mathcal{E}$ zu $\mathcal{E} = 0,189 \pm 0,010$ (cm⁻¹), bei der Temperatur von 40° C ergibt sich $\mathcal{E}$ zu $\mathcal{E} = 0,091 \pm 0,014$ (cm⁻¹), bei der Temperatur von 60° C ergibt sich $\mathcal{E}$ zu $\mathcal{E} = 0,018 \pm 0,004$ (cm⁻¹) und bei der Temperatur von 80° C ergibt sich $\mathcal{E}$ zu $\mathcal{E} = 0,017 \pm 0,004$ (cm⁻¹).

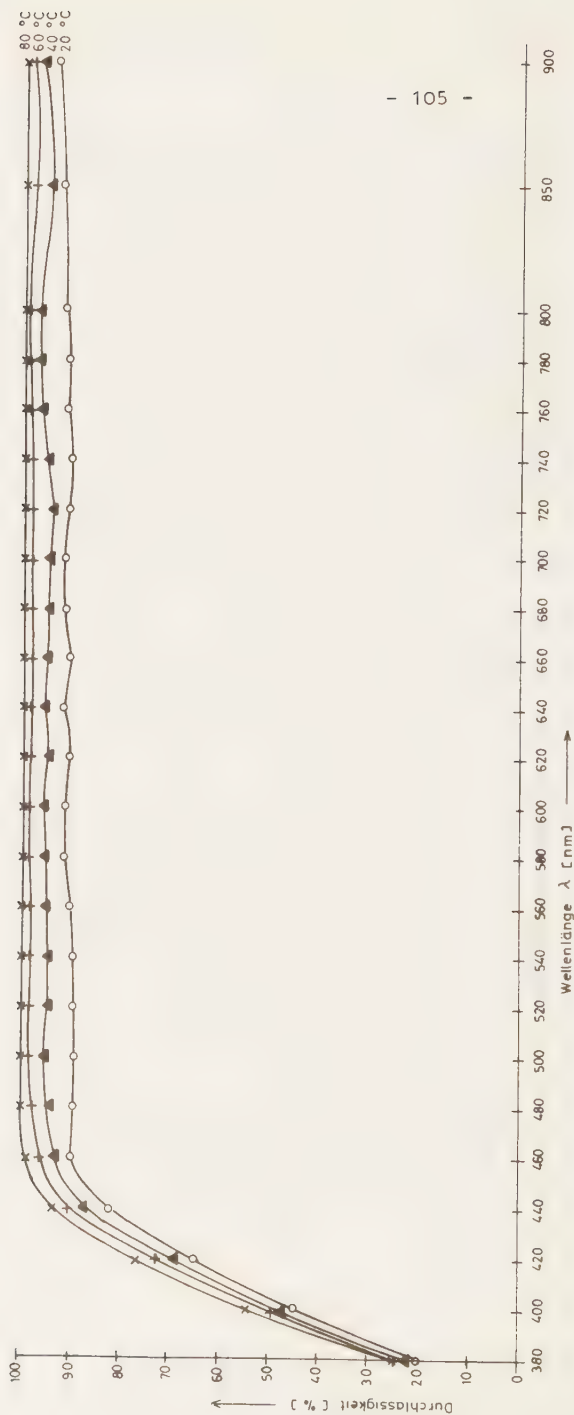


Abb. 51: Absorptionsspektrum des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, bei verschiedenen Temperaturen. Messung mit einem Spektralphotometer: Durchlässigkeit des Glases in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei den Temperaturen 20° C, 40° C, 60° C, 80° C. - Vor jeder Messung wurde die Intensität mit Quarzküvette und ohne Glas auf 100 % normiert. Mit Küvette und Glas ergaben sich dann die obigen Durchlässigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen.

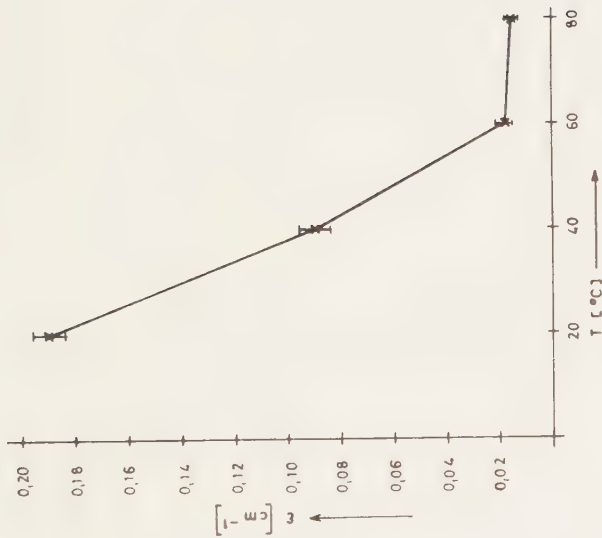


Abb. 52: Der Extinktionskoeffizient $\bar{\epsilon}$ des Glases als Funktion der Temperatur des Glases. $\bar{\epsilon}$ ist der Mittelwert für alle Wellenlängen λ des horizontalen Teiles des Absorptionsspektrums. Der Balken zu jedem Punkt soll den Fehler des Mittelwertes $\bar{\epsilon}$ angeben.

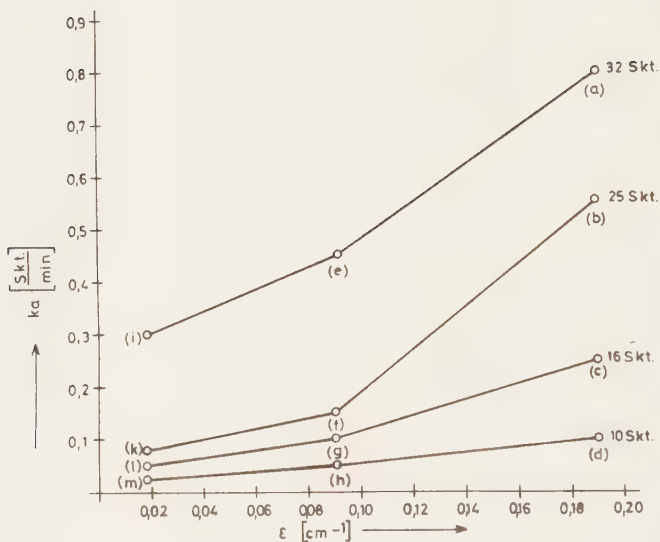


Abb. 53: Die Mittelwerte der graphischen ka -Werte für die Schwärzungskinetik in Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten ϵ des Glases. Die Buchstaben in Klammern beziehen sich auf Tabelle 4 in Abschnitt 4.2.3. (S. 73 f)

Abb. 52 zeigt als Ergebnis den Extinktionskoeffizienten ε des Glases als Funktion der Temperatur.

Man sieht, daß ε mit größer werdender Temperatur kleiner wird. Abbildung 53 zeigt die Mittelwerte der graphischen k_a -Werte für die Schwärzungskinetik in Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten ε des Glases.

Man sieht, daß mit größer werdendem ε die Größe k_a ebenfalls ansteigt. (Die Abweichung von der Linearität braucht nicht reell zu sein, s.w.u.).

Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die kinetische Konstante k als die photochemische Geschwindigkeitskonstante der Schwärzung der Lichtabsorption des Glases proportional ist. Bei dieser Überlegung wird zugrunde gelegt, daß die Größe a als die Zahl der lichtempfindlichen Zentren eine Konstante des phototropen Glases ist. (Die Nichtlinearität von k_a könnte allerdings auch bedeuten, daß auch a eine Temperaturfunktion ist).

Im folgenden werden einige Überlegungen zu photochemischen Grundgesetzen wie dem Grotthus-Draperschen Absorptionsgesetz, dem Bunsen-Roscoeschen Gesetz und dem Lambert-Beerschen Gesetz angestellt (31).

Das Grotthus-Drapersche Absorptionsgesetz ist erfüllt, indem nur die vom phototropen Glas absorbierte Intensität wirkt. Das Bunsen-Roscoesche Gesetz besagt, daß die photochemische Wirkung der eingestrahlten Intensität proportional ist.

Also ist das Bunsen-Roscoesche Gesetz bei der dargestellten Kinetik etwa erfüllt, indem die Reaktionsgeschwindigkeit des phototropen Effekts in etwa proportional der eingestrahlten Intensität ist.

Ebenso ist das Gesetz von Lambert-Beer erfüllt (cf. Abschnitt 4.2.1).

Die Auswertung der Präzisionsversuche ergab, daß b als die photochemische Geschwindigkeitskonstante der Bleichung für die Schwärzungsversuche und für die optischen Bleichungsversuche gleich groß sind. Beim rein thermischen Bleichen ist b jedoch etwas kleiner, weil der Anteil des Bleichens durch Wellen fortfällt.

Der Sinn des kinetischen Modells war (cf. Abschnitt 4.2.2), daß die Gesamtreaktion des phototropen Effekts sich in zwei unabhängige und koexistente Gegenreaktionen aufspalten läßt. Die Auswertung der Versuche hat gezeigt, daß dieses Modell zur Erklärung der experimentell gefundenen Reaktionskinetik geeignet ist.

Der ganze Unterschied zwischen Schwärzung und Bleichung ist nur die Richtung.

Die Vorgänge der Schwärzung und des optischen Bleichens beim phototropen Glas sind von der Wellenlänge der anregenden Strahlung abhängig. Bei Bestrahlung des Glases mit Licht der Wellenlänge 500 nm und 600 nm dunkelt das Glas nicht mehr (Abbildung 26).

Bei Anregung des Glases mit Licht der Wellenlänge 400 nm findet ein phototroper Effekt statt (Abbildung 26). Ferner zeigt Abbildung 15, daß das Glas nach 15 min Anregung mit weißem Licht der Intensität 32 Skt bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 500 nm und 600 nm schneller regeneriert als bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 400 nm. Die Meßkurven zeigen also eine Abhängigkeit des phototropen Effekts von der Wellenlänge der anregenden Strahlung - sowohl beim Vorgang der Dunkelung wie beim Vorgang der optischen Aufhellung, und zwar sind für die Dunkelung die kurzen und für die Bleichung die langen Wellen wirksamer.

Diese Meßergebnisse widerlegen also nicht die Ergebnisse früherer Untersuchungen (19), daß die eintretende

Schwärzung bei einer Wellenlänge von ca. 360 nm ein Maximum habe und daß mit größer werdender Wellenlänge der anregenden Strahlung die phototrope Reaktion nachläßt, d.h. daß die Schwärzung geringer wird.

Unsere Kinetik zeigt ferner, daß nur die vom Glas absorbierte und nicht die von den Schwärzungszentren absorbierte Intensität x photochemisch wirkt, wie dies schon auf Seite 46 bemerkt wurde. Es liegt also keine Autokatalyse oder besser Autosensibilisierung vor.

Die Linearität zwischen Schwärzung und eingestrahelter Intensität läßt sich folgendermaßen deuten: Die Anzahl der Lichtquanten ist proportional der eingestrahlten Intensität und je absorbiertes Lichtquant wird ein Silberatom gebildet, das die Schwärzung erzeugt. Die Schwärzung ist proportional der Anzahl der vorhandenen Silberatome und damit der eingestrahlten Intensität.

Es sei nur erwähnt, daß die Reaktionskinetik der phototropen Gläser auch rascher mit Hilfe eines Analogrechners überprüft werden könnte (7).

Zum Schluß sei noch ein Gedanke zu einer Koppelung von Struktur und Kinetik der bei diesen Messungen verwendeten phototropen Gläser erwähnt.

Die Ergebnisse einer elektronenmikroskopischen Untersuchung des Glases Rodenstock Photosolar im Hinblick auf Zahl und Größe der silberhalogenidreichen Entmischungsbereiche, die Träger der Phototropie sind, wären außerordentlich interessant und bedeutsam. Von Hans BACH, Mainz, liegen Veröffentlichungen vor, Gläser zur elektronenmikroskopischen Analyse durch Ionenzerstäubung zu präparieren (4, 5, 6).

Beziehungen zwischen den so bisher nur qualitativ er-

mittelten Strukturen und den kinetischen Daten wären hinsichtlich des auf Seite 4 beschriebenen photochemischen Primärvorganges bedeutsam.

6. WEIGERT-EFFEKT

a) Einführung

Ausgehend von der physikalisch-chemischen Erscheinung des WEIGERT-Effekts sollte das kinetische Verhalten phototroper Gläser in polarisiertem Licht untersucht werden.

Hat polarisierte Strahlung eine besondere photochemische Wirkung? BONHOEFFER und HARTECK beantworten diese Frage wie folgt (8): "Es ist klar, daß es gleichgültig sein muß, ob wir mit natürlichem oder linear polarisiertem Licht photochemische Versuche ausführen, solange es sich um gasförmige* Systeme handelt, die wir belichten. Denken wir etwa an den Photoeffekt in einem Gas, so werden zwar durch polarisiertes Licht die Elektronen bevorzugt in einer bestimmten Richtung herausgeworfen. Aber mit keiner photochemischen Versuchstechnik ist eine solche Auszeichnung der Richtung bei Photoreaktionen nachweisbar, da infolge der Beweglichkeit der Teilchen und der Zusammenstöße sofort völlige Durchmischung und Isotropie hergestellt wird. Anders liegt es im festen (oder zähen) Zustand, wo es denkbar ist, daß in einem isotropen Medium durch Absorption von linear polarisiertem Licht eine Anisotropie erzeugt wird, die beständig ist. WEIGERT ist es nun gelungen (32), diesen Effekt tatsächlich nachzuweisen, und zwar zuerst an photographischen Auskopierschichten, später auch an vielen Farbstoffen, die in Gelatine und Kolloidum eingebettet sind. Die durch Belichten entstandene Anisotropie äußert sich in einem auftretenden Dichroismus (Extinktionskoeffizient für polarisiertes Licht abhängig von der Lage der Polarisationssebene)."

* = und flüssige

Unter dem WEIGERT-Effekt versteht man also die Erscheinung, daß eine photographische Schicht nach Bestrahlung mit polarisiertem Licht die Eigenschaft erhält, durchfallendes unpolarisiertes Licht teilweise in polarisiertes Licht - wie ein Polarisationsfilter - zu verwandeln (13). In früheren Arbeiten (14, 15, 25) wurde der WEIGERT-Effekt eingehend an photographischen Auskopierschichten studiert. Es zeigte sich, daß er hier auf der Entstehung einer doppelbrechenden Absorptionsbande beruht, die sich während der photolytischen Silberausscheidung bildet. An ihrem Zustandekommen ist sowohl der primär lichtempfindliche Stoff AgCl , ferner das photolytisch ausgeschiedene Silber als auch das Bindemittel (Gelatine nebst Zusätze) beteiligt (16).

Der Zusammenhang zwischen der inaktiven Auskopierschwärzung S_i und der Polarisation p ($0 < p < 1$), der sich bei der Bestrahlung der betreffenden Schicht mit polarisiertem Licht im Laufe der Zeit ergibt, folgt der Beziehung

$$p = 1 - \exp(-k \cdot S_i^2).$$

Die Größe k kennzeichnet die Eignung der Schicht für das Auftreten des WEIGERT-Effekts: Große k -Werte (etwa $k = 5$) bedeuten, daß die Schicht leicht polarisiert, also hohe Polarisations-Werte bei niedriger inaktiver Schwärzung zu liefern vermag (z.B. $p = 1$ für $S_i = 1$), während kleine k -Werte anzeigen, daß die Schicht nur schwer polarisierbar ist ($p = 0,75$ erst bei $S_i = 2,5$). Der k -Wert hängt weitgehend vom Bindemittel, seinen Zusätzen und auch von der Herstellungsweise der Schicht ab. Über Einzelheiten hierzu berichten die drei genannten Arbeiten.

In Abbildung 54 ist der Zusammenhang zwischen Polarisation p und inaktiver Schwärzung S_i für verschiedene Aus-

kopierschichten dargestellt.

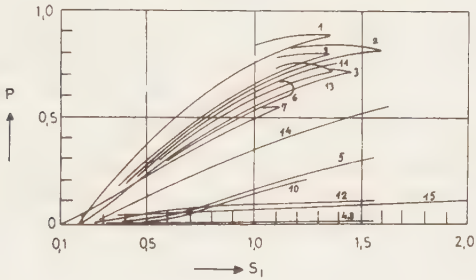


Abb. 54: Zusammenhang der Polarisation p mit der inaktiven Schwärzung S_i für verschiedene Auskopierschichten (15).

Das Kernstück für die Deutung des WEIGERT-Effekts ist in diesem Falle die besagte, während der unpolarisierten Bestrahlung entstehende Absorptionsbande, die sich auch bei gleichzeitiger Einwirkung von polarisiertem Licht "polarisiert ausbleichen" läßt, im Sinne eines "polarisierten HERSCHEL-Effekts", der den Polarisationszustand der bestrahlten Schicht erzeugt.

b) Messungen mit Gläsern

Wie eingangs schon erwähnt, war es also das Ziel der folgenden Untersuchungen, anisotrope Eigenschaften photogroper (Brillen-)Gläser bei Bestrahlung mit polari-

siertem Licht festzustellen.

Die Proben wurden für diesen Zweck mit polarisiertem weißem Licht und polarisiertem monochromatischem Licht der Wellenlängen 400 nm, 500 nm und 600 nm exponiert. Als Lichtquelle diente wieder die Halogenglühlampe (220 V, 200 W), die im Brennpunkt unseres Linsensystems justiert war, so daß ein paralleles Lichtbündel erzeugt wurde. Um eine hohe Schwärzung zu erzielen, wurden bei der Siemens AG/München auch Versuche mit einer UV-Licht emittierenden Lampe (Xenonlampe 150 W) durchgeführt, da mit unserer Halogenglühlampe ja nur 7 % Absorption erzielt werden konnten. Es waren jedoch auch die Xenonversuche erfolglos geblieben.

Vor dem Glas waren bei den Halogenlampen-Versuchen entweder ein Kalkspat-Polarisator oder eine Polarisationsfolie justiert, hinter dem Glas ein Analysator (cf. Abschnitt 3.1). Nach Abschluß der Bestrahlung des Glases mit polarisiertem Licht und Entfernung des Polarisators konnte bei Drehung des Analysators eine Mattscheibe bzw. das Meßgerät beobachtet werden.

Im Falle einer polarisierenden Wirkung des polarisiert belichteten phototropen Glases bei Bestrahlung mit natürlichem Licht derselben Lichtquelle müßten bei Betrachtung durch den Analysator auf der Mattscheibe Intensitätsunterschiede bzw. am Meßgerät, das an einen Photodetektor angeschlossen war, ein veränderter Zeigerausschlag zu sehen sein, wenn der Analysator gedreht wurde.

Die Bestrahlungsdauer der Gläser reichte von 20 s bis 1 h, d.h. von geringer Absorption der Gläser bis zu maximaler Absorption.

Bei den Messungen mit der Mattscheibe wurde auch zusätzlich noch eine durchlässige Schablone auf dem Glas angebracht, um eventuelle Intensitätsunterschiede besser wahrnehmen zu können.

Nach der Bestrahlung wurde die Schablone entfernt und untersucht, ob auf der Mattscheibe Intensitätsunterschiede feststellbar sind.

Dort, wo auf der Mattscheibe die Schablone abgebildet wurde, mußte es bei gekreuzten Nicols heller sein, als die Umgebung es war. In Abhängigkeit von den verschiedenen Absorptionszuständen der Gläser wurde nach einem "Polarisationseffekt" gesucht. Bei den Untersuchungen wurden zwei Sorten von Gläsern, jeweils von verschiedenen optischen Wirkungen, verwendet. Es handelte sich um die Gläser Rodenstock Colormatic und Rodenstock Photosolar.

c) Ergebnis

Bei allen Versuchen waren auf der Mattscheibe keine Intensitätsunterschiede bei Drehung des Analysators feststellbar. Ebenso blieb bei allen Versuchen bei Drehung des Analysators der Zeigerausschlag am Meßgerät konstant, d.h. es gab bei den gegebenen Versuchsbedingungen keinen WEIGERT-Effekt. Das gilt insbesondere auch für die Versuche, bei denen untersucht werden sollte, ob ein "Polarisationseffekt" in Abhängigkeit von der Schwärzung der Gläser besteht.

Dieses negative Ergebnis darf nicht allzu hoch bewertet werden. Zunächst ist festzustellen, daß bei den Polarisationsfolien die maximale Auslöschung bei gekreuzten Polarisationsebenen nach unseren Befunden nur 5 % bei 400 nm und 25 % bei 600 nm beträgt, daß also der Polari-

sationsgrad des erregenden Lichts schon niedrig war und daß danach mit denselben Folien als Analysatoren beobachtet wurde, die also jeweils Polarisationsgrade von 2 bis 5 % zeigen. Selbst bei voller Anisotropie des Photosilbers wäre bestenfalls eine Änderung des Drehwinkels von dieser Größenordnung, d.h. 2 bis 5 % (von 90°) zu erwarten. Da jedoch die Lichtabsorption der anisotropen Bande bestenfalls 7 % beträgt, erniedrigt sich dieser Betrag auf 0,14 bis 0,35 % höchstens, und man braucht sich nicht zu wundern, daß bei subjektiver Beobachtung kein Effekt festzustellen war. Andererseits aber sollten diese Bruchteile von Prozenten durch das Meßinstrument, das eine Empfindlichkeit von 0,1 Skt auf 32 Skt, d.i. 0,3 % aufwies, gerade noch feststellbar sein, was als obere Grenze eines etwaigen Effektes zu betrachten wäre.

d) Untersuchungen an silberbeladenen Membranen

d1) Vorbemerkungen

Nimmt man aber die Abwesenheit eines Weigert-Effekts als gegeben an, so könnte die Gegenüberstellung der starren Gläser und der starren Silberhalogenidkristalle, die beide keinen Weigert-Effekt zeigen, mit den bindemittelhaltigen Auskopierschichten, die ihn zeigen, zu der Vermutung führen, daß eine gewisse Plastizität der Matrix für die Rückreaktion erforderlich ist. Deshalb sollten Untersuchungen an Membranen aus Polystyrol durchgeführt werden, weil sie bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften wie Festigkeit und Zähigkeit nach dem phototropen Glas und vor den photographischen Auskopierschichten einzuordnen sind.

Das Diffusionsvermögen von Silberion und Anion (cf. Ka-

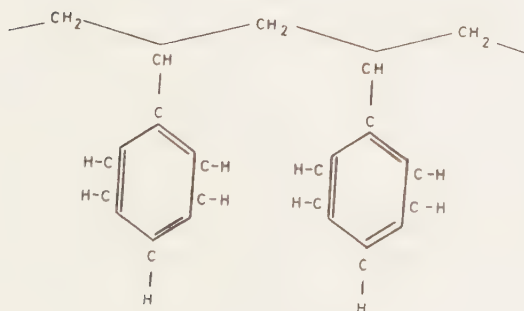
pitel 1) bzw. Elektronen oder von Silberatomen und halogenhaltigen Radikalen dürfte also in diesen Membranen größer sein als im phototropen Glas, jedoch nicht so stark wie in photographischen Schichten.

Wir stellten uns also die Aufgabe, aus dem Kunststoff Polystyrolsilberbeladene Membranen herzustellen und zu untersuchen, ob diese Folien bei Belichtung dunkel werden, d.h. ob schwärzendes atomares Silber abgeschieden wird und ob die Membranen nach Bestrahlung mit polarisiertem Licht natürliches Licht teilweise polarisieren, d.h. ob ein WEIGERT-Effekt auftritt.

d2) Herstellung silberbeladener Membranen aus dem Kunststoff Polystyrol

Der Grundgedanke war, in dem Ionenaustauscher Polystyrol-sulfonsäure die Wasserstoffionen durch Silberionen zu ersetzen und dann zu prüfen, ob diese Folien wie photographische Schichten reagieren und polarisierende Eigenschaften erhalten können.

Der Kunststoff Polystyrol hat folgende Strukturformel:

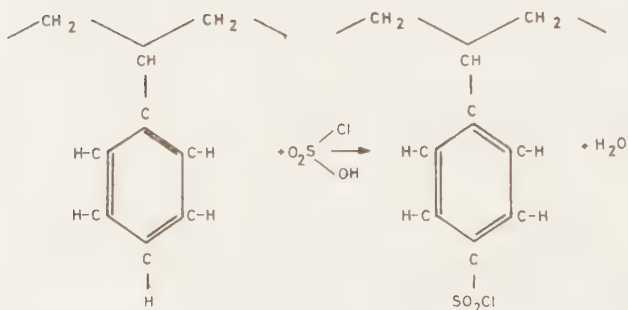


Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG/Ludwigshafen stellte Polystyrol-Folien der Stärke 15 - 20 μm und mit einem Vernetzungsgrad von 5 % zur Verfügung. (Unter dem Vernetzungsgrad ist die Menge Divinylbenzol zu verstehen, die bei der Polymerisation des Styrols zugefügt wird. Die Zahlenangabe bedeutet die Gew. - % Divinylbenzol). Diese Folien sollten zu lichtempfindlichen Membranen weiterverarbeitet werden.

Um eine lichtempfindliche Folie zu erhalten, mußten zunächst Kationen-Austauscher-Membranen hergestellt werden, d.h. Folien aus hydratisierter Polystyrol-Sulfonsäure.

Der Einbau von $-\text{SO}_3^-$ Ionen in die Polystyrol-Folie, d.h. die Herstellung einer Ionenaustauscher-Folie, geschah in zwei Arbeitsschritten:

1. Sulfonierung der Polystyrol-Folie mit Chlorsulfonsäure bei 25°C:



Es wurde mit Chlorsulfonsäure bei 25°C sulfoniert. Dabei bildet sich Polystyrol-Sulfo-Chlorid.

Bei diesem Vorgang lassen sich Folien mit Sulfonierungsgraden zwischen 0,5 und 1,5 $-\text{SO}_3^-$ Ionen je Benzolring herstellen (33).

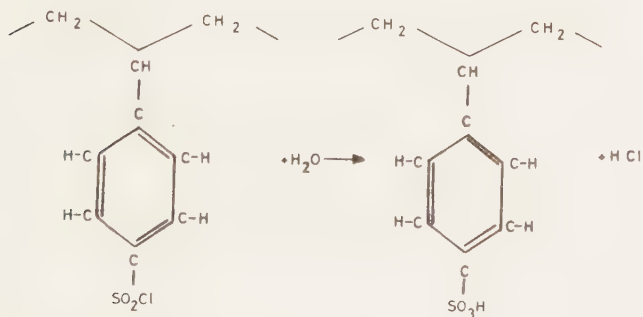
Es wurde folgendermaßen vorgegangen:

Die Polystyrol-Folien wurden 4 Tage in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid bei ungefähr 10^{-1} Torr getrocknet. Dann wurden die Folien in reine Chlorsulfonsäure gebracht. Die Sulfonierungsdauer betrug bei 25°C 5 Tage.

2. Hydrolyse des entstandenen Polystyrol-Sulfo-Chlorids:

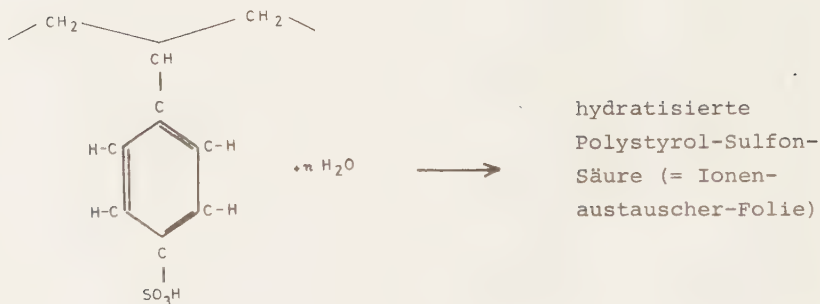
Die Chlorsulfonsäure wird mit einer Pipette abgesaugt. Dann wird die Folie in ein wäßriges Medium gebracht. Die Hydrolyse wurde mit 0,1 n NaOH durchgeführt und dauerte 3 Tage.

Hydrolyse:

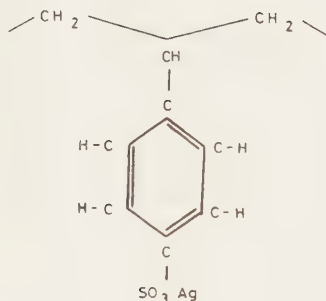


Gleichzeitig setzt die Hydratisierung zu hydratisierter, d.h. gequollener Polystyrol-Sulfonsäure ein.

Hydratisierung:



Die Ionenaustauscher-Folien wurden anschließend 6 Tage lang täglich einmal mit 0,1 n NaNO_3 -Lösung gewaschen, damit die Chlorionen, die noch in den Folien geblieben sind, aus diesen herausgelöst werden. Danach erfolgte eine zweimalige Wäsche mit destilliertem Wasser. In der Dunkelkammer wurden danach die Folien mit 0,1 n AgNO_3 -Lösung übergossen und nach einer Pause von 2 Stunden nochmals mit AgNO_3 -Lösung übergossen. Schließlich erfolgte - ebenfalls in der Dunkelkammer - eine Wäsche mit destilliertem Wasser, und danach wurden die Folien 1 Tag in destilliertem Wasser liegengelassen. Die Membranen haben dann folgende Strukturformel:



Zur Ergänzung der folgenden Untersuchungen mit diesen Membranen wurden ein paar silberhaltige Austauscher-Folien in der Dunkelkammer mit verdünnter Salzsäure (HCl) behandelt und dann mit destilliertem Wasser gewaschen.

Die Idee dabei war, daß das Silberion (Ag^+) gegen ein Wasserstoffion (H^+) ausgetauscht werden würde und daß Silberchlorid (AgCl) ausfallen und in der Matrix der Folie verbleiben würde.

Die Frage wäre dann, ob sich dieses AgCl bei Belichtung der Folie wie in photographischen Schichten verhält (Silberabscheidung (Schwärzung) und eventuell WEIGERT-Effekt).

d3) Messungen an Membranen

Es war zu untersuchen, ob das Silberion bei Belichtung aus dem Gitter der Membran ein Elektron aufnimmt und ob

schwärzendes atomares Silber abgeschieden wird.

Ferner war zu untersuchen, ob die Membran nach Bestrahlung mit polarisiertem Licht natürliches Licht teilweise polarisiert, d.h. ob ein WEIGERT-Effekt auftritt.

Zur Klärung dieser Fragen wurden die Membranen mit Hilfe eines Durchlichtmikroskops in der Dunkelkammer untersucht.

Ein mit der Halogenglühlampe erzeugtes paralleles Lichtbündel fiel 20 min mit maximaler Intensität (d. i. 32 Skt) auf einen drehbaren Spiegel und von diesem in das Mikroskop und durch eine Folie, die in einer Petrischale - halbvoll gefüllt mit destilliertem Wasser - lag. Die Petrischale mit der Folie stand auf dem Mikroskoptisch. Um die Frage untersuchen zu können, ob ein WEIGERT-Effekt auftritt, wurde vor das Auge in das drehbare Okular eine Polarisationsfolie (Analysator) mit Kanadabalsam eingeklebt. Ebenso wurde in Lichtrichtung vor dem Mikroskoptisch eine Polarisationsfolie (Polarisator) in den Strahlengang eingebaut.

Nach 20minütiger Bestrahlung mit einer Intensität von 32 Skt und Entfernung des Polarisators könnte dann bei Drehung des Analysators ein eventueller "Polarisationseffekt" der Membranen beobachtet werden. Im Falle eines solchen Effektes müßten dann bei Drehung des Analysators (Okulars) Intensitätsunterschiede im Gesichtsfeld zu sehen sein.

Zur Untersuchung der Frage, ob die silberhaltige Austausch-Folie polarisierende Eigenschaften besitzt, kann noch eine andere Methode herangezogen werden.

Nach Belichtung mit polarisiertem Licht wird die Folie auf dem Mikroskoptisch etwas gedreht, so daß sich die Stellung ihrer Polarisationssebene verändert - sofern die

Folie polarisierende Eigenschaften hat und deshalb eine solche Polarisationssebene besitzt. Bei beibehaltener gekreuzter Stellung von Polarisator und Analysator mußte dann die Folie heller erscheinen als das dunkle Umfeld. Bei dieser Untersuchung ist zu beachten, daß die Folie doppelbrechend ist.

Die Doppelbrechung der Folie kann ceteris paribus mit folgender Untersuchungsmethode nachgewiesen werden.

In Lichtrichtung vor der Folie wird ein Polarisator, im Okular ein Analysator angebracht.

Dann wird der Analysator gedreht und das Gesichtsfeld beobachtet. Schließlich wurden die Membranen bei Bestrahlung mit polarisiertem Sonnenlicht untersucht.

d4) Ergebnisse der Messungen an Membranen

Das Ergebnis der Untersuchungen an den silberhaltigen Austauschermembranen und an den zusätzlich mit verdünnter Salzsäure behandelten Membranen war negativ.

Die chemisch behandelten Membranen zeigten bei ihrer Untersuchung mit dem Mikroskop und bei Verwendung der Halogenglühlampe als Lichtquelle keine Verfärbung, waren also lichtunempfindlich.

Ferner besaßen diese Membranen keine polarisierenden Eigenschaften, d.h. es trat bei ihnen kein WEIGERT-Effekt auf. Auch bei einer Untersuchung mit Polarisator und Analysator im Sonnenlicht gab es keinen WEIGERT-Effekt.

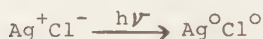
Die Untersuchungen zeigten, daß die chemisch behandelten Folien doppelbrechend sind. Bei Drehung des Analysators wird das Umfeld dunkel, die Folie jedoch bleibt bei jeder Stellung des Analysators hell. Diese Erscheinung ist besonders gut zu sehen, weil die Polystyrol-Folie

infolge der chemischen Behandlung Risse bekommen hat. Vorversuche an doppelbrechenden NaNO_3 -Kristallen mit der gleichen Versuchsanordnung zeigten ebenfalls obiges Resultat und bestätigen also das Ergebnis, daß die Folien doppelbrechend sind.

Eine Untersuchung der chemisch nicht behandelten Originalfolie - der Polystyrol-Folie - zeigte, daß diese dichroitisch ist.

Im Gegensatz zum phototropen Glas wird bei den silberhaltigen Austauscher-Membranen und bei den mit verdünnter HCl behandelten Membranen bei Belichtung im Mikroskop mit der Halogenglühlampe kein schwärzendes atomares Silber ausgeschieden. Es findet keine Verfärbungsreaktion statt.

Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht (aktinische Belichtung) verfärben sich jedoch die mit verdünnter Salzsäure (HCl) behandelten Folien von weiß zu rotbraun. Die silberhaltigen Austauscher-Folien, die nicht mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden, zeigten im Sonnenlicht keine Reaktion. Bei der Verfärbung dieser AgCl enthaltenden Folien findet der folgende photochemische Vorgang statt:



Dieser Prozeß ist wie bei photographischen Schichten irreversibel. In der Dunkelkammer findet - im Gegensatz zur phototropen Reaktion - keine Rückreaktion statt. Der Grund, warum bei Bestrahlung mit Sonnenlicht eine Verfärbung der Folien und bei Bestrahlung mit der Halogenglühlampe im Mikroskop keine Verfärbung eintritt, dürfte in den Spektren und Lichtstärken dieser beiden Lichtquellen zu suchen sein. Im Spektrum der Lampe ist weniger UV-Licht, das die Schwärzung bewirken dürfte, als im Spektrum des Sonnenlichts.

Außerdem werden durch die Linsen des Mikroskops vorhandene UV-Strahlungen absorbiert, so daß diese nicht mehr bis zur Folie gelangen können.

Bemerkenswert ist noch, daß in dem in der Folie ausgeschiedenen AgCl ein Elektron aus dem Chlorion abgespalten werden kann, in den Folien mit eingetauschten Silberionen aber nicht aus dem Sulfonat-Anion.

7. RÖNTGENSTRAHLUNG

Durch Untersuchungen von phototropem Glas mit Röntgenlicht sollte festgestellt werden, welche Strahlung - Lichtstrahlung oder Röntgenstrahlung - bezüglich erzeugter Schwärzung wirksamer ist und ob sich die Lebensdauern der erzielten Schwärzungen unterscheiden. Die folgende Untersuchung gibt eine Antwort auf diese Fragen.

An der Klinik und Poliklinik für Radiologie der Universität München konnte die Bestrahlung des Glases Rodenstock Photosolar, 2 mm stark, mit Röntgenstrahlung durchgeführt werden. Dem Direktor der Klinik, Herrn Prof. Dr. J. Lissner, und seinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Bunde, sei an dieser Stelle für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Versuche recht herzlich gedankt.

Es wurden zwei Versuche bei einer Temperatur von 20° C durchgeführt, um zu sehen, ob bei Einwirkung von Röntgenstrahlung auf das phototrope Glas eine Verfärbung eintritt.

Der erste Versuch wurde mit einer Ionendosis von 1200 R durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer betrug hierbei 4 min.

Es zeigte sich keine Verfärbung des Glases.

Der zweite Versuch wurde mit einer Ionendosis von 10 000 R durchgeführt, wobei die Bestrahlungszeit 6 min 36 s betrug. Bei dieser Ionendosis verfärbte sich das Glas zu rotbraun und hatte eine gemessene Absorption (= Schwärzung) von 1 Skt, das entsprach 3,4 %. Es stellte sich heraus, daß das phototrope Glas nach Schwärzung mit Röntgenlicht thermisch viel langsamer ausbleicht als bei Bestrahlung mit weißem Licht.

Nach 1 Woche Aufbewahrung im Dunkeln besaß das Glas noch eine Absorption von 0,5 Skt, nach 2 Wochen eine solche von 0,18 Skt, und nach 3 Wochen Aufbewahrung im Dunkeln war der Fleck auf dem Glas ganz verschwunden. Die genannten Zahlen entsprechen einer mittleren Lebensdauer von ca. 5 Tagen, gegenüber 2,7 Minuten nach Lichtschwärzung. Der Grund für diese - im Vergleich zu mit Licht geschwärztem Glas - sehr langsame Regeneration liegt in der Tatsache, daß die durch die Röntgenquanten entstehenden Silberatome Ag^0 und Halogenradikale $[\text{ClSi}_x\text{O}_y\text{...}]^0$ viel langsamer rekombinieren.

Wahrscheinlich hat das frei werdende Elektron des Anions $[\text{ClSi}_x\text{O}_y\text{...}]^-$ durch das Röntgenquant eine so große kinetische Energie erhalten, daß es ein im Gitter relativ weit entfernt liegendes Silberion zu einem Silberatom reduziert und daß dann wegen dieses Abstandes von Silberatom und Halogenradikal nur eine allmähliche Regression möglich ist.

Die effektive Quantenergie der Röntgenstrahlung betrug 12,4 keV. Nach Schätzungen von Herrn Dipl.-Phys. Balk (Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung in Neuherberg bei München) entsprach bei den gegebenen Versuchsbedingungen die Ionendosis von 1 R einer auf das Glas auffallenden Energie von $100 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$, d.h. 10 000 R entsprachen $10^6 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$.

Zum Vergleich wurde die Energie pro Flächeninhalt ermittelt, die bei den Versuchen mit der Halogenglühlampe während 20 min Anregung des phototropen Glases auf dieses eingestrahlt wurde.

Photometrisch ist der Lichtstrom $\emptyset$ (lm) der als punktförmig betrachteten Lichtquelle proportional dem Raum-

winkel ω (sr), und es gilt $\phi = I \cdot \omega$, wobei der Proportionalitätsfaktor I (cd) die Lichtstärke oder die Lichtintensität der Halogenglühlampe ist.

Der gesamte Lichtstrom, der von der Halogenglühlampe in den Raum hinausgesandt wird, ist demgemäß ($\omega = 4\pi$ sr): $\phi_0 = 4\pi I$. Für die Lichtstärke I folgt daraus:

I (cd) = $\frac{\phi_0 \text{ (lm)}}{4\pi \text{ (sr)}}$. Die Einheiten der Lichtstärke sind die Candela (cd) oder die Hefnerkerze (HK). Zwischen den Einheiten 1 HK und 1 cd besteht die Beziehung: 1 cd = 1,09 HK. GERLACH (12) bestimmte die energetische Hefnerkerze zu $947 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$, wobei die bestrahlte Fläche 1 m ($= r_g$) von der vorschriftsmäßig brennenden Hefnerlampe entfernt war.

Demgemäß ergibt sich bei der vorliegenden Arbeit entsprechend der Messung von GERLACH die Energieflußdichte E_g zu:

$$E_g = \frac{\phi_0}{4\pi \text{ lm}} \cdot 1,09 \cdot 947 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \text{ mit } \phi_0 = 4500 \text{ lm (Firmenangabe).}$$

(Dieses E_g gilt, wenn die bestrahlte Fläche 1 m von der Lichtquelle entfernt ist.)

Die Energieflußdichte nimmt mit dem Quadrat ihrer Entfernung von der Lichtquelle ab.

In diesem Fall bedeutet das, daß die auf das phototrope Glas pro Flächen- und Zeiteinheit eingestrahlte Energie größer sein muß als E_g , weil der Abstand r des Glases von der Lampe ($r = 0,24$ m) kleiner als 1 m ist. Solange der Abstand r des Glases von der Lichtquelle groß ist gegenüber dem Durchmesser der Lichtquelle - und dies ist bei dem vorliegenden Versuchsaufbau der Fall - ergibt sich die auf das Glas auftreffende Energieflußdichte E zu:

$$E = \frac{r_g^2}{r^2} E_g.$$

Wird für E_g der obige Ausdruck eingesetzt, so folgt daraus für E :

$$E = \frac{r_g^2}{r^2} \frac{4500}{4\pi} \cdot 1,09 \cdot 947 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

$$E = \frac{4500}{0,24^2 \cdot 12,56} \cdot 1,09 \cdot 947 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

$$E \approx 6393 \cdot 10^3 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Nach 20 min = 1200 s Anregung ist dann die eingestrahelte Energie pro Flächeninhalt:

$$E' = E \cdot 1200 \text{ s} = 6393 \cdot 12 \cdot 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$$

$$E' \approx 7636 \cdot 10^6 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$$

Ein Vergleich der eingestrahelten Energien pro Flächeneinheit bei Bestrahlung des phototropen Glases mit Röntgenlicht und sichtbarem weißem Licht (E') zeigt, daß die eingestrahelte Energie bei Lichtstrahlung nach 20 min Anregung ca. um den Faktor $7,6 \cdot 10^3$ größer ist als bei Bestrahlung mit Röntgenlicht der Ionendosis 10 000 R. Das Verhältnis der entsprechenden Absorptionen (= Schwärzungen) nach Bestrahlung des Glases mit weißem Licht und Röntgenlicht bei 20° C Temperatur ist 2,5 Skt zu 1 Skt.

Um mit weißem Licht bei einer Temperatur von 20° C eine Schwärzung von 1 Skt zu erzielen, muß das Glas 1,5 min

= 90 s exponiert werden (Abb. 18). Das entspricht einer eingestrahlten Energie pro Flächeneinheit von $E'' = E \cdot 90 \text{ s} = 6363 \cdot 10^3 \cdot 90 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} \approx 573 \cdot 10^6 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$.

Obwohl nur ein Teil des weißen Lichtes vom phototropen Glas absorbiert wird (es wird jedoch mehr als $\frac{1}{573}$ der anfallenden Energie E'' absorbiert), kann als Ergebnis festgestellt werden, daß die Röntgenstrahlung in bezug auf die erzeugende Schwärzung viel wirksamer ist als die Lichtstrahlung.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Durch die Untersuchung der Kinetik der Verfärbung und Entfärbung phototroper Gläser sollen Einsichten in ihre Eigenschaften gewonnen werden.

Es wurde eine Apparatur für die Belichtung der Gläser und zur Photometrie aufgebaut. Anschließend wurden dann die Vorgänge der Schwärzung und Bleichung beschrieben.

Es wurde eine kinetische Behandlung der Vorgänge von Schwärzung und Bleichung vorgeschlagen, die durch Reihenversuche und einige Präzisionsversuche bestätigt werden konnte.

Dabei wurde nachgewiesen, daß das angeführte kinetische Modell in Form einer Differentialgleichung zur Darstellung der Kinetik der Phototropie als umkehrbaren Vorgangs erster Ordnung geeignet ist.

Es ergab sich eine Photoreaktion nullter Ordnung bei kleinen Umsätzen und eine Dunkelreaktion erster Ordnung.

Die Photoreaktion ist wegen der Absorptionsänderung des Glases temperaturabhängig. Die Dunkelreaktion ist nicht temperaturabhängig.

Es wurde nachgewiesen, daß für den Prozeß der Schwärzung die kurzen und für die Bleichung die langen Wellen wirksamer sind.

Bei der Messung der Lichttransmission in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität ergab sich, daß die Schwärzung nach gleichen Zeiten sowie im stationären Endzustand proportional der eingestrahnten Intensität und folglich die Schwärzungsreaktion kein autokatalytischer bzw. autosensibilisierter Vorgang ist.

Schwärzung und optische Bleichung sind intensitäts- und temperaturabhängig. Bei 80° C reagiert das Glas Roden-

stock Photosolar kaum noch.

Es konnte nachgewiesen werden, daß die photochemischen Grundgesetze erfüllt sind.

Das GROTHUS-DRAPERSche Absorptionsgesetz ist erfüllt, indem nur die vom phototropen Glas absorbierte Intensität wirkt. Das BUNSEN-ROSCOE'sche Gesetz ist bei der dargestellten Kinetik etwa erfüllt, indem die Reaktionsgeschwindigkeit des phototropen Effekts in etwa proportional der eingestrahlten Intensität ist. Ebenso ist das LAMBERT-BEER'sche Gesetz erfüllt.

Beim phototropen Glas und bei den hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften wie Festigkeit und Zähigkeit geringer einzuschätzenden silberhaltigen Austauschfolien trat kein mit der Apparatur meßbarer WEIGERT-Effekt auf.

Dieses Resultat ist cum grano salis zu verstehen, da die objektiven und die subjektiven Meßmethoden eine begrenzte Empfindlichkeit besitzen.

Die Anregung von phototropem Glas mit Röntgenstrahlung ergab, daß das Glas ab einer bestimmten Dosis geschwärzt wird.

Röntgenstrahlung ist bei gleicher Energieeinstrahlung in bezug auf die entstehende Schwärzung des Glases viel wirksamer als Lichtstrahlung, und sie ergibt längerlebige Produkte.

Ein mit Röntgenstrahlung geschwärztes Glas bleicht nämlich thermisch viel langsamer aus als ein mit weißem Licht geschwärztes.

Die mittlere Lebensdauer der geschwärzten Zentren nach einer Röntgenbestrahlung mit 10 000 R beträgt etwa 5 Tage, im Gegensatz zu etwa 2,7 min nach Lichteinstrahlung.

LITERATUR

- (1) ARAUJO, R.J. und STOOKEY, S.D.
Glass Ind. 687 (1967)
- (2) ARAUJO, R.J.
Reactivity of Solids, Proceedings of the 6th
International Symposium, herausgegeben von
J.W. Mitchell, R.C. De Vries, R.W. Roberts
und P. Cannon, Wiley - Interscience, New York-
London - Sydney - Toronto, 707 (1968)
- (3) ARMISTEAD, W.H. und STOOKEY, S.D.
Science (Washington) 144, 150 (1964)
- (4) BACH, H.
Bosch Techn. Ber. 1, 10 (1964)
- (5) BACH, H.
Journal Non-Crystalline Solids 3, 1 (1970)
- (6) BACH, H.
Glastechn. Ber. 3, 99 (1971)
- (7) BEKIAROGLOU, P.
Z. Chemie-Ingenieur-Technik 16, 811 (1968)
- (8) BONHOEFFER, K.F. und HARTECK, P.
Grundl. der Photochemie 279 (1933)
Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig
- (9) BROWN, G.-H. und SHAW, W.G.
Rev. pure appl. Chem. 11, 2 (1961)
- (10) D'ANS-LAX
Taschenbuch für Chemiker und Physiker
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
1,1 - 744 (1967)

- (11) DESSAUER, R. und PARIS, J.P.
Advances in Photochemistry 1, 275 (1963)
- (12) EGGERT, J.
Lehrbuch der Physikalischen Chemie
S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 825 (1968)
- (13) EGGERT, J. und BÜCHLER, A.
Wiss. Photogr. (Konferenz Köln 1956), 145 (1956)
- (14) EGGERT, J. und BÜCHLER, A.
Wiss. Photogr., Köln, 156 (1958)
- (15) EGGERT, J. und HÖGG, B.
Z. Physik. Chem. Neue Folge 64, 115 (1969)
- (16) EGGERT, J. und OHYAMA, Y.
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.
62, 520 (1958)
- (17) EXELBY, R. und GRINTER, R.
Chem. Review 65, 247 (1965)
- (18) GARFINKEL, H.M.
Appl. Optics 7, 789 (1968)
- (19) GELIUS, S.
Der Augenoptiker 7 (1968)
- (20) GLIEMEROTH, G. und MADER, K.-H.
Angewandte Chemie 11, 421 (1970)
- (21) GUILINO, G.
Der Augenoptiker 5 (1971)

- (22) GULKO, A.G.
US-Pat. 3081609 (1953)
- (23) JACKSON, G.
Optica Acta 16, 1 (1969)
- (24) LIND, E.
DBP 1166795 (1964)
- (25) MESTER, H.
Dissertation 2341, Photograph. ETH Zürich,
publiziert in Z. wiss. Phot. 49, 137 (1954).
Dort ausführliche Literaturangaben über den
WEIGERT-Effekt.
- (26) MURRAY, A.
US-Pat. 2503758 (1950)
US-Pat. 2503759 (1950)
- (27) PANNETIER, G. und SOUCHAY, P.
Chemical Kinetics, Amsterdam-London-New York
158 ff
- (28) POHL, R.W.
Physik, Z. 39, 36 (1938)
- (29) SMITH, G.P.
J. Mater. Sci. 2, 139 (1967)
- (30) SMITH, G.P.
IEEE Spectrum 39 (1965)
- (31) STAUDE, H.
Photochemie, Bibliographisches Institut,
Mannheim, 15

- (32) WEIGERT, F.
Naturwiss. 9, 583 (1921)
- (33) ZUNDEL, G.
Habilitationsschrift: Die Hydratation der Ionen
- eine IR - spektroskopische Untersuchung von
Polyelektrolyten - Universität München
175 (1966)

L e b e n s l a u f

Am 8. September 1942 wurde ich, Herbert Hans Karl Morgen, in München als Sohn des Kupferschmieds Johann Morgen und seiner Ehefrau Marianne, geb. Pregernigg, geboren.

Von 1948 bis 1956 durchlief ich die Volksschule in München und beschrift dann zunächst den Zweiten Bildungsweg. Während einer Lehre zum Elektro-Maschinenbauer bei der Deutschen Bundesbahn und einer Weiterbildung zum technischen Zeichner besuchte ich die Abendmittelschule in München, wo ich 1961 nach erfolgreichem Abschluß in eine Oberrealschule eintrat und 1964 das Abitur erwarb.

Im Oktober 1964 immatrikulierte ich mich für das Studium der Physik an der Universität München, wo ich 1967 das Vordiplom und 1969 die Diplomprüfung ablegte. Am Institut für medizinische Optik hatte ich meine Diplomarbeit über Fragen des Farbensehens angefertigt.

Von 1970 bis 1975 lehrte ich nebenberuflich an verschiedenen Schulen in München Mathematik und Physik (Privatgymnasium Ernst Adam und Nymphenburger Gymnasium, Städtische Kaufmannsschule / Abteilung Berufsoberschule, Staatliche Fachoberschule, Volkshochschule, Privatgymnasium Dr. Chmiel, Studienkolleg bei den Wissenschaftlichen Hochschulen) und arbeitete in der Industrie auf den Gebieten der Entwicklung von Bürogeräten (Olympia-Werke AG/Kaufbeuren) und der Datenverarbeitung (Siemens AG/München).

1973 begann ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität München unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Dr. h. c. G.-M. Schwab mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation.

